Ueber die

Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzol auf ein Molekül Glutakonsäure und deren Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Walter Thomas

aus Linderode.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1908.

Berlin.

Buchdruckerei von Heinrich Zitelmann.

1908.

174

Ueber die

Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzol auf ein Molekül Glutakonsäure und deren Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Walter Thomas
aus Linderode.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1908.

Berlin.

Buchdruckerei von Heinrich Zitelmann.
1908.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

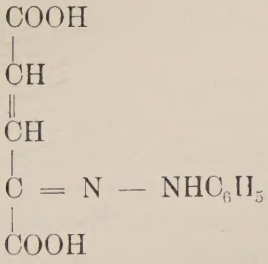
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0020

Theoretischer Teil.

Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Glutakonsäureester wurde von Henrich[1]) bereits im Jahre 1899 studiert. Später befassten sich mit diesen Untersuchungen seine Schüler Reichenburg[2]) und Nachtigall.

Henrich[3]) wies nach, dass der Glutakonsäureester eine Methylengruppe enthällt, die gegenüber Jodmethyl, salpetriger Säure, metallischem Natrium usw. eine analoge Reaktionsfähigkeit zeigt wie es bei Acetessigester, Malonsäureester und allen 1,3-Diketonen der Fall ist. Es war nun naheliegend, dass diese Methylengruppe auch mit Diazobenzol reagieren würde. In der Tat konnte Henrich analoge Produkte fassen. Er fand, dass bei der Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester neben dem Monoazokörper, der Phenylazoglutakonsäure,



[1]) Monatsheft XX. 545.
[2]) Berichte 35. 1666.
[3]) Berichte 31. 2103.
Berichte 32. 668.

noch ein hellrotes Produkt entsteht, dessen Analyse wahrscheinlich machte, dass zwei Moleküle Diazobenzol auf ein Molekül Glutakonsäureester eingewirkt hatten. Als genannter Forscher deshalb zwei Moleküle Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester einwirken liess, entstand dieser Körper in sehr reichlicher Menge. Das so gewonnene Produkt bildete nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin metallglänzende, rubinrote Kristalle vom Schmelzpunkt 117° und zeigte mit den von Bamberger und v. Pechmann dargestellten Formazylverbindungen grosse Aehnlichkeit, es war deshalb nicht ausgeschlossen, dass hier ein analoger Formazylkörper vorlag.

Bamberger[1]) und v. Pechmann[2]) hatten nämlich in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt, dass im Acetessigester, Malonsäureester und in allen ähnlichen Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, zwei Diazobenzolreste an dasjenige Kohlenstoffatom herantreten, welches die reaktionsfähige Methylengruppe trägt. Nehmen wir Acetessigester und Malonsäureester als Beispiele, so findet die Reaktion nach folgenden Gleichungen statt:

I. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2C_6H_5N_2OH + H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C \begin{array}{l} = N - NHC_6H_5 \\ - N = NC_6H_5 \end{array} \end{array} + 2H_2O + C_2H_5OH + CO_2$$

[1]) und [2]) Berichte 25. 3175. 3190. 3201. 3505. 3547.
Berichte 26. 2783. 2786. 2978.
Berichte 27. 147; I. 320; 323; II. 1679; 1693; III. 2920.

II. $COOC_2H_5$ | CH_2 | $COOC_2H_5$ $+ 2C_6H_5N_2OH + H_2O =$

$COOC_2H_5$ | C $= N - NHC_6H_5$ / $- N = NC_6H_5$ $+ 2H_2O + C_2H_5OH + CO_2$.

Analog konnte man sich beim Glutakonsäureester vorstellen, dass die Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$COOC_2H_5$ | CH ‖ CH | CH_2 | $COOC_2H_5$ $+ 2C_6H_5N_2OH + H_2O =$

$COOC_2H_5$ | CH ‖ CH | C $= N - NHC_6H_5$ / $- N = NC_6H_5$ $+ 2H_2O + C_2H_5OH + CO_2$,

dass also auch eine Carboxylgruppe abgespalten und ein Formazylkörper gebildet würde.

In der Tat fand Reichenburg[1]) durch Aethoxylbestimmungen, dass nur noch eine Aethoxylgruppe im Molekül vorhanden ist und dass die zweite sich bei der Reaktion in Form von Kohlendioxyd und Alkohol abgespalten hatte. Seine Analysen stimmten aber absolut nicht auf Formazylacrylsäureester, vielmehr

[1]) Reichenburg, Dissertation S. 14, 23 und 26.

annähernd auf Formazylacrylsäureester plus ein Molekül Essigsäure. Dies legte ihm den Gedanken nahe, dass die Essigsäure der essigsauren Diazolösung bei der Bildung des fraglichen Körpers irgend eine wesentliche Rolle spiele. Er versuchte deshalb statt in essigsaurer in propionsaurer und buttersaurer Lösung zu arbeiten und erhielt dabei ebenfalls Körper, deren Analysen nicht auf Formazylacrylsäureester passten, sondern Verbindungen von Formazylacrylsäureester plus ein Molekül Propionsäure resp. ein Molekül Buttersäure nahe kamen. Er schloss daraus, dass die Gegenwart einer Fettsäure zur Bildung des Formazylkörpers notwendig sei und fand in der Tat bei weiteren Versuchen, die er bei Abwesenheit genannter Säuren anstellte, dass jene Formazylkörper nun nicht mehr entstanden.

Nachtigall[1]), der Reichenburgs Versuche mit diesem Körper aufnahm und fortsetzte, suchte vor allem nachzuweisen, ob bei der oben erwähnten Reaktion tatsächlich Kohlensäure abgespalten würde oder nicht. In der Tat liess sich Kohlensäure bei diesem Versuch in ziemlich reichlicher Menge nachweisen, ebenso stimmten seine Aethoxylbestimmungen mit denen Reichenburgs überein, es deutete also alles darauf hin, dass eine Carboxäthylgruppe bei dieser Reaktion abgespalten worden war. Aber auch Nachtigalls Analysen stimmten nicht auf den Formazylacrylsäureester, sondern ergaben Resultate, die mit denen Reichenburgs übereinstimmten und sich einer Verbindung von Formazylacrylsäureester plus ein Molekül Essigsäure näherten, er schloss sich deshalb der von Reichenburg ausgesprochenen Ansicht an; auch ihm gelang es nicht die Konstitution des Körpers aufzuklären.

---

[1]) Nachtigall, Dissertation S. 23.

Am 1. November 1905 übernahm ich die weitere Untersuchung des Körpers und hoffte durch Verfeinerung der Reinigungsmethode die Verbindung von offenbar vorhandenen Verunreinigungen zu trennen. Schon früher war von Reichenburg[1]) und Nachtigall[2]) beobachtet worden, dass sich sehr häufig neben dem roten Produkt noch Verunreinigungen in Form von braunen und gelben Kriställchen aus der Mutterlauge ausschieden. Es gelang mir nun, die Anwesenheit dieser Produkte auszuschliessen. Ich fand, dass die Verbindung eminent empfindlich gegen Hitze ist, und dass es schon genügt, dieselbe in Benzol-Ligroinlösung einige Zeit auf dem Wasserbade zu kochen, um die Verunreinigungen in grosser Menge hervorzurufen. Dieselben Erscheinungen hatten sich auch bei den Molekülargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode gezeigt. Aus den Kurven, die ich aus den Beobachtungen gezeichnet habe, lässt sich die Zersetzlichkeit des Körpers ersehen. Nachdem ich dies erkannt hatte, erklärte ich mir auch obige Erscheinungen, die frühere Beobachter und auch ich bei dem Erwärmen des Körpers mit Benzol-Ligroinlösung gemacht hatten. Als ich indessen längeres Kochen der Lösung vermied, als ich die Verbindung nur in heissem Benzol-Ligroin löste, erhielt ich den Körper im Zustande völliger Reinheit. Erneute Analysen, die ich mit aller Sorgfalt ausführte, zeigten nun, dass auch Reichenburg schon reinen Körper neben unreinem in der Hand gehabt hatte. Meine Analysen stimmten zwar auch nicht auf Formazylacrylsäureester, denn sie ergaben im Mittel aus mehreren Analysen:

C = 63,87 %
H = 5,88 %
N = 14,34 %
O = 15,89 %

[1]) Reichenburg, Dissertation S. 15.
[2]) Nachtigall, Dissertation S. 29.

jedoch stimmten dieselben ganz genau auf ein Produkt, bei dem zwei Moleküle Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure reagiert hatten und zwar auf einen Körper folgender Formel:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C_3H_2(N_2C_6H_5)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Berechnet:

C = 63,96 %
H = 5,58 %
N = 14,21 %
O = 16,25 %

Ein solcher Körper müsste aber zwei Aethoxylgruppen und damit jene Carboxäthylgruppe enthalten, von der Nachtigall nachgewiesen hatte, dass sie abgespalten worden war. Ich nahm deshalb die Aethoxylbestimmungen wieder auf und fand gleich beim ersten Versuch wesentlich mehr Aethoxyl als Reichenburg gefunden hatte und es gelang mir durch entsprechend längeres Erhitzen des Körpers mit Jodwasserstoff 22,25 % Aethoxyl nachzuweisen. Für die erwähnte Formel berechnen sich 22,84 %.

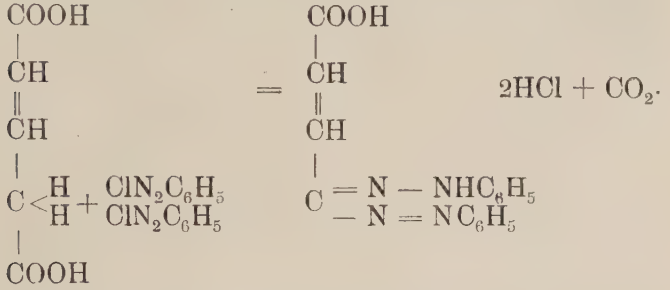
Ebenso gelang es mir, durch die im experimentellen Teil beschriebenen Molekulargewichtsbestimmungen zu beweisen, dass der fragliche Körper noch beide Carboxäthylgruppen enthalten müsse und dass das für die weiter oben angeführte Formel berechnete Molekulargewicht 394 das richtige sein muss, da meine gefundenen Zahlen diesem Wert teilweise theoretisch nahe kamen.

Gefunden:

351, 383, 394, 393, 394, 395.

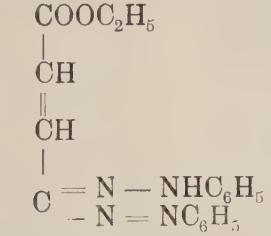
Die Versuche Reichenburgs und Nachtigalls waren also offenbar falsch und dem Körper kommt die oben angeführte empirische Formel zu.

Inzwischen ist es mir auch gelungen, jenen Formazylacrylsäureester darzustellen, von dem Reichenburg und Nachtigall annahmen, dass er bei der Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester entstanden sei. Denn als ich zwei Moleküle Diazobenzolchlorid auf ein Molekül freie Glutakonsäure einwirken liess, fand ich, dass in der Tat hier eine Kohlensäureentwicklung auftrat und die Reaktion ganz im Sinne der Beobachtungen von Bamberger und v. Pechmann verlief, nämlich



$$2HCl + CO_2.$$

Das jetzt erhaltene Produkt war ein wirklicher Formazylkörper. Die so gewonnene Formazylacrylsäure verwandelte ich in den entsprechenden Ester, indem ich, wie später beschrieben werden wird, Jodäthyl auf das Natriumsalz der Formazylacrylsäure in alkoholischer Lösung einwirken liess. Ich erhielt einen Körper, dessen Analysenresultate auf Formazylacrylsäureester



stimmten, denn ich fand:

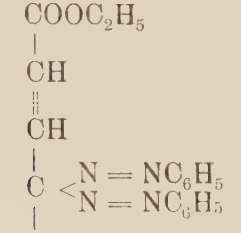
C = 66,81%
H = 5,76%
N = 17,60%

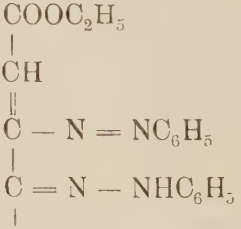
und für $C_{18}\ {}_{18}N_4O_2$ (M. G. 322) berechnen sich:

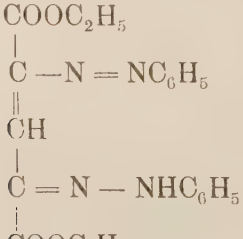
$C = 67{,}08\%$
$H = 5{,}59\%$
$N = 17{,}39\%$

Es entstehen also durch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf freie Glutakonsäure einerseits, auf Glutakonsäureester andrerseits, Verbindungen zweier ganz verschiedener Körperklassen Im ersten Fall haben wir einen Formazylkörper vor uns, der unter Abspaltung von einer Carboxylgruppe und von zwei Molekülen Salzsäure entstanden ist, im zweiten Falle dagegen hat die Reaktion nur unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure stattgefunden und beide Carboxäthylgruppen sind noch im Molekül enthalten.

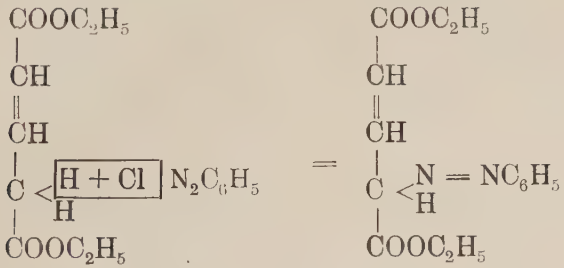
Es fragt sich nun, an welcher Stelle im Molekül des Glutakonsäureesters die beiden Benzolazogruppen sitzen, ob beide an dem Kohlenstoffatom der reaktionsfähigen Methylengruppe sitzen oder ob nur eine an dieser Stelle haftet und die zweite eines der beiden anderen in Betracht kommenden Wasserstoffatome substituiert. Es sind folgende drei Möglichkeiten vorhanden:

I.


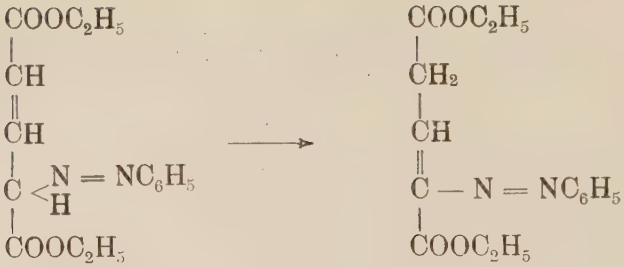
II.


III


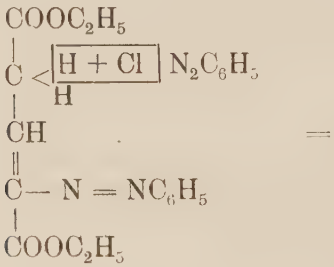
Gegen die Formel I spricht zunächst die Tatsache, dass der Körper die Bülow'sche Reaktion auf Hydrazide gibt, er muss somit eine Imidogruppe enthalten. Weiter fand ich, dass der fragliche Körper durch verschiedene Ursachen, z. B. durch Kochen mit Alkohol sehr leicht in einen Körper mit ganz neuen Eigenschaften überging, indem er ein Molekül Alkohol abspaltete, auch dieses Verhalten wäre mit der Formel I nicht zu erklären. Was nun die Auswahl zwischen den Formeln II und III anbetrifft, so ist II von vornherein unwahrscheinlich, denn es wäre kein Grund zu ersehen, warum das Wasserstoffatom am Kohlenstoff No. 2 durch Diazobenzol ersetzt wird. Anders steht es freilich mit der Formel III. Wenn ich bedenke, dass der Glutakonsäureester tautomer reagieren kann, so hat folgende Interpretation der Einwirkung von Diazobenzol viel Wahrscheinlichkeit für sich. Durch Einwirkung von einem Molekül Diazobenzol auf Glutakonsäureester wird zunächst ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch die Phenylazogruppe ersetzt, und zwar unter Abspaltung von einem Molekül Salzsäure, wie es die folgende Formel ausdrückt:

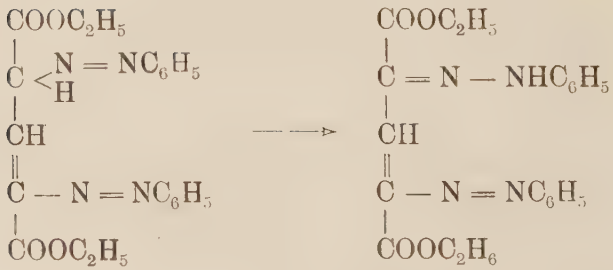


Dieser Körper lagert sich aber unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen um in folgender Weise:

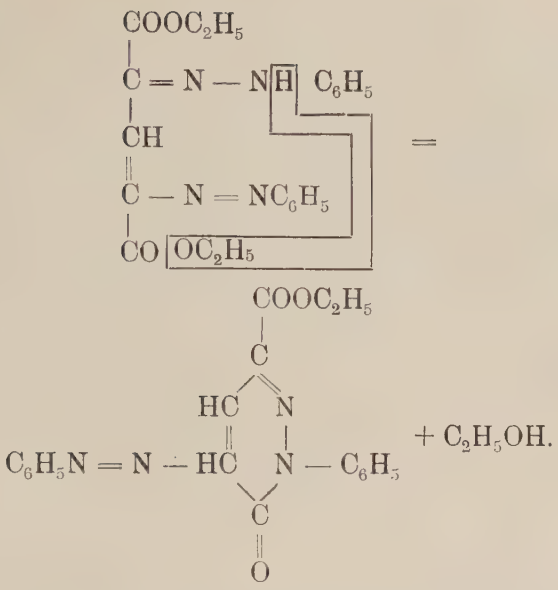


und dieser letztere Körper, der nun wieder eine reaktionsfähige Methylengruppe enthält, kann von neuem mit dem zweiten Molekül Diazobenzol reagieren und zwar in folgender Weise:





Mit diesem Körper stimmen nun die Eigenschaften überein, seine Reaktion als Hydrazon ist sofort ersichtlich. Auch eine Alkoholabspaltung ist hier erklärlich und kann in folgender Weise vor sich gehen:



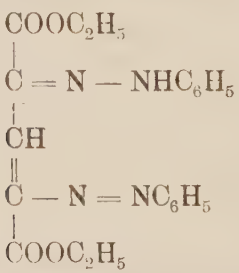
Was endlich die Tatsache anbetrifft, dass Monomethylglutakonsäureester nicht mit zwei Molekülen Diazobenzol reagiert, so stimmt dieselbe mit der gegebenen Interpretation auch sehr gut überein, denn hier kann, nachdem das erste Molekül eingewirkt hat, eine Umlagerung in einen Körper mit reaktionsfähiger Methylengruppe nicht mehr stattfinden, also auch ein Körper mit zwei Molekülen Diazobenzol sich nicht bilden. Soweit bis jetzt die Untersuchung gediehen ist, stimmt also das Verhalten des Körpers mit der Formel III überein.

Da Reichenburg und Nachtigall, wie bereits erwähnt wurde, vermuteten, dass bei der Darstellung des roten Körpers das Natriumacetat insofern eine besondere Rolle spiele, als sich ein Molekül Essigsäure in irgendeiner Weise an der Bildung des roten Körpers beteilige und sie denselben Körper sofort nicht mehr erhielten, sowie sie bei Abwesenheit von fettsaurem Natrium arbeiteten, so wiederholte ich auch

diesen Versuch und wandte anstatt Natriumacetat Pyridin an.

Ich erhielt dieselben prächtig roten Kristalle vom Schmelzpunkt 117° wie vorher und zwar in ebensoguter Ausbeute. Auch gaben die Analysenresultate dieselben Zahlenwerte, sie stimmten genau auf den Körper, der bei früheren Versuchen entstanden war durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure. Es war also bei Gegenwart von Pyridin derselbe Körper entstanden, wie bei den ersten Versuchen mit Natriumacetat. Essigsäure kann also unmöglich in das Molekül des Kupplungsproduktes aufgenommen werden und zur Bildung des Körpers notwendig sein, ebensowenig natürlich Propionsäure und Buttersäure. Das Natriumsalz der genannten Fettsäuren dient hier also lediglich dazu, die bei der Reaktion sich abspaltende Salzsäure zu binden und somit unschädlich zu machen. Denselben Dienst leistete auch das von mir angewandte Pyridin.

Meine für das Kupplungsprodukt aufgestellte und bewiesene Konstitutionsformel



fand durch einen von mir angestellten Reduktionsversuch eine weitere Bestätigung. Alle früher von Reichenburg angestellten Reduktionsversuche scheiterten daran, dass der rote Körper in Wasser vollkommen unlöslich war und sich mit Alkohol sofort

umwandelte. Ich versuchte deshalb diesen Körper in einem Lösungsmittel zu reduzieren, in welchem er sich nicht veränderte. Es kam hierfür nur Benzol und Aether in Betracht. Ich löste den Körper in Benzol und liess darauf in der Kälte Zinnchlorür und alkoholische Salzsäure einwirken, es fand sofortige Entfärbung statt. Es gelang mir aus der Reaktionsflüssigkeit neben dem eigentlichen Reduktionsprodukt, einem Ester, als Abspaltungsprodukte Ammoniak und Anilin zu isolieren. Den erhaltenen Ester verseifte ich sofort und bekam eine Säure, deren Analysenresultate folgende Zahlenwerte ergaben:

C = 56,76%
H = 3,70%
N = 12,44%
O = 27,10% .

Zur Ermittelung der empirischen Formel dieser Säure dividiere ich jeden dieser 4 Werte durch das entsprechende Atomgewicht, also:

56,76 : 12 = 4,73 C
3,70 : 1 = 3,70 H
12,44 : 14 = 0,8886 N
27,10 : 16 = 1,694 O

und setze den gefundenen kleinsten Wert = 1, so erhalte ich:

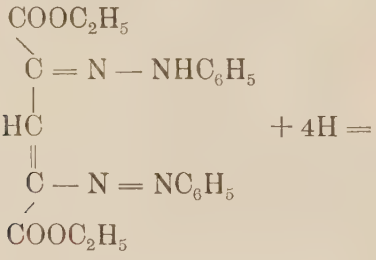
5,3 C 4,1 H 1 N 1,9 O.

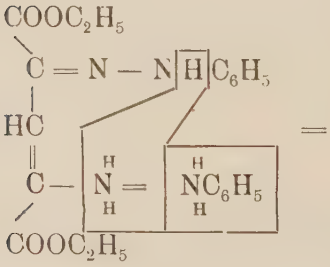
Da sich bei der Reduktion NH_3 und $C_6H_5NH_2$, also zwei Atome Stickstoff abgespalten haben, so bin ich berechtigt anzunehmen, dass sich andrerseits noch zwei Atome Stickstoff im Molekül des Reduktionsproduktes befinden, folglich

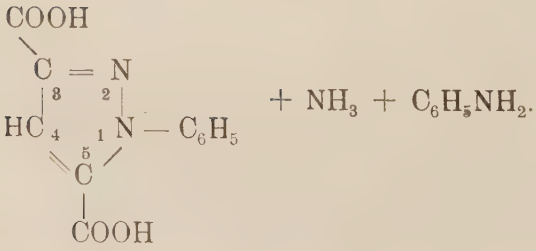
$5{,}3 \times 2 = 10{,}6$; $4{,}1 \times 2 = 8{,}2$; $1 \times 2 = 2$; $1{,}9 \times 2 = 3{,}8$;
mithin C = 11 H = 8 N = 2 O = 4
oder $C_{11}H_8N_2O_4$.

Unter dieser empirischen Formel und dem entsprechenden Molekulargewicht 232 finde ich in der

Literatur einen Körper angegeben, dessen Schmelzpunkt 266° mit meinem gefundenen, nämlich mit 265° übereinstimmt. Ebenso stimmen auch die in den Annalen 278.286 und in den Berichten 23.1449 beschriebenen übrigen Eigenschaften dieser Säure mit denjenigen meines Reduktionsproduktes vollständig überein. Ich hatte also durch Reduktion und nachfolgende Verseifung aus dem ursprünglichen Körper unter Abspaltung von Ammoniak und Anilin und unter Bildung eines Fünfringes die 1-Phenyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure erhalten:



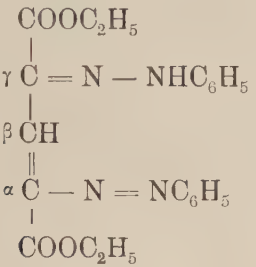




Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_4$ (M.G. 232):

$C = 56{,}9\%$
$H = 3{,}4\%$
$N = 12{,}1\%$
$O = 27{,}6\%$.

Mithin bin ich nunmehr berechtigt, dem Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester die Bezeichnung α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäure-diaethylester zu geben:



Die Tatsache, dass dieser Körper erst so spät nach seiner Entdeckung aufgeklärt worden ist, mag wohl ihren Grund in der unstimmigen Aethoxylbestimmung Reichenburgs und in der von Nachtigall nachgewiesenen Kohlensäureabspaltung finden, ausserdem waren aber bei der Untersuchung dieser Verbindung ungeahnte technische Schwierigkeiten zu überwinden. Letztere lagen einerseits in der bereits erwähnten Empfindlichkeit des Körpers gegen Hitze, andrerseits zeigte derselbe eine weitere höchst merkwürdige Unbeständigkeit gegenüber Aethylalkohol, Methylalkohol, Pyridin und Eisessig. Kristallisiert man ihn nämlich aus einer dieser Flüssigkeiten z. B. aus Aethylalkohol um, so erhält man, wie im praktischen Teil dieser Arbeit geschildert wird, nicht mehr das Ausgangsmaterial zurück, sondern einen vollkommen neuen Körper vom Schmelzpunkt 161°. Diese Erscheinung der totalen Umwandlung eines

Körpers durch blosses Umkristallisieren aus einem so indifferenten Lösungsmittel wie Aethylalkohol dürfte wohl selten sein.

Bei Betrachtung der für dieses Umwandlungsprodukt gefundenen Resultate, ergibt sich zunächst, dass das Molekulargewicht kleiner geworden ist als das der ursprünglichen Substanz. Es liegt also nahe, dass sich beim Lösen des Körpers in Alkohol etwas abgespalten haben musste und zwar konnte sich in diesem Fall, da auch die Aethoxylbestimmung einen bedeutend kleineren Wert ergab, nur eine Aethylgruppe in irgendeiner Form abgespalten haben. Zur Ermittlung der empirischen Formel des entstandenen Umwandlungsproduktes verfuhr ich, wie ich es weiter oben gelegentlich der Ermittlung der 1-Phenyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure ausführlich beschrieben habe. Ich berechnete aus den mittleren Zahlenwerten meiner Analysenresultate:

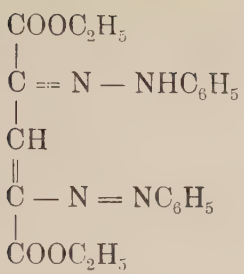
$$C = 65{,}58\,\%$$
$$H = 4{,}85\,\%$$
$$N = 16{,}14\,\%$$
$$O = 13{,}43\,\%$$

die Formel $C_{19}H_{16}N_4O_3$. Vergleichen wir jetzt diese Formel mit der empirischen, die wir für α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäure-diaethylester gefunden hatten, nämlich mit $C_{21}H_{22}N_4O_4$, so konstatieren wir eine Differenz von C_2H_6O, mithin eine Abspaltung von einem Molekül Alkohol.

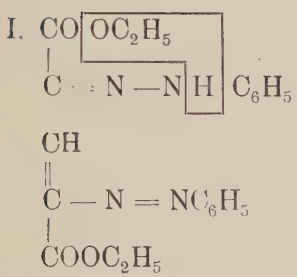
Diese eben gefundene empirische Formel mit dem Molekulargewicht 348 findet durch eine ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ihre Bestätigung, denn ich fand folgende Werte:

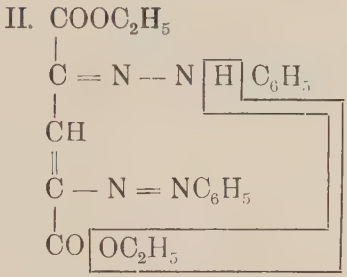
316, 346, 353, 351.

Eine Alkoholabspaltung in der für α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester bewiesenen Formel:

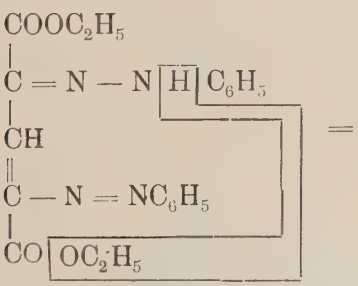


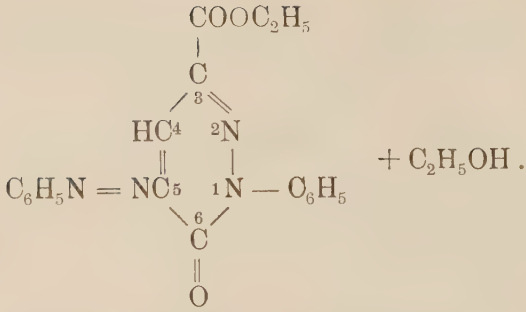
kann nun in zweierlei Weise stattfinden:





Die Alkoholabspaltung nach Formel I entbehrt von vornherein jeder Wahrscheinlichkeit, dagegen ist dieselbe nach Formel II unter Bildung eines Sechsringes sehr wohl möglich:





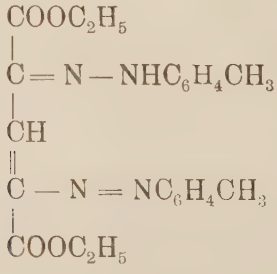
Der dadurch entstandene Körper wäre aufzufassen als 1-Phenyl-5-azobenzol-6-Pyridazon-3-carbonsäureester.

Vergleichen wir jetzt die oben angeführten Analysenresultate mit den für $C_{19}H_{16}O_3N_4$ (M.G. 348) berechneten Prozentzahlen:

$$C = 65{,}52\,\%$$
$$H = 4{,}6\,\%$$
$$N = 16{,}1\,\%,$$

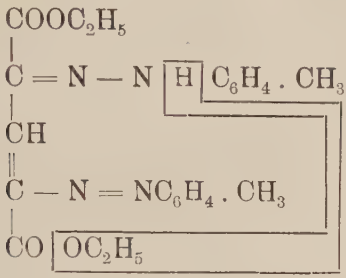
so dürfte wohl unsere Annahme der Alkoholabspaltung unter Bildung eines Sechsringes richtig und oben genannter Körper entstanden sein.

Analog wie Diazobenzol reagieren auch substituierte Diazobenzole. Schon Reichenburg[1]) hatte Diazo-p-toluidinchlorid auf Glutakonsäureester einwirken lassen und einen Körper erhalten, indessen scheint letzterer bereits in sein Alkoholabspaltungsprodukt übergegangen zu sein, denn die Analysen stimmen nicht auf



[1]) Reichenburg, Dissertation S. 28.

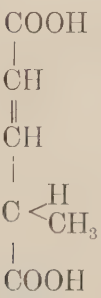
sondern auf eine Verbindung, die aus der eben angeführten unter Austritt von einem Molekül Alkohol in folgender Weise entstanden ist:



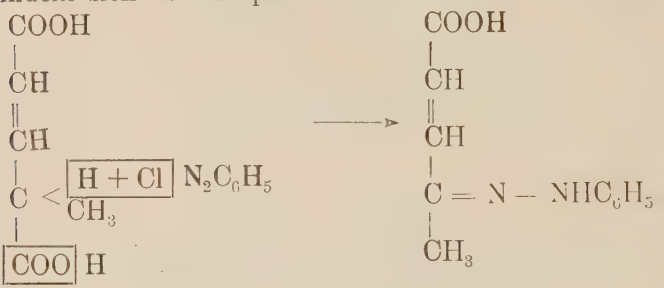
Ich selbst untersuchte noch die Einwirkung der Diazosalze aus meta- und para-Bromanilin, aus para-Chloranilin und aus ortho- und para-Toluidin. Ich erhielt schön kristallisierende Körper, die sich ganz analog verhielten, wie die aus Diazobenzolchlorid erhaltenen und deren Analysen meine für die Körpergruppe aufgestellte Konstitutionsformel bestätigten.

Zum Schluss wurde noch ein neues Licht auf die Konstitution der Monomethylglutakonsäure durch ihr Verhalten gegen zwei Moleküle Diazobenzolchlorid geworfen.

Wie schon früher erwähnt, reagiert freie Glutakonsäure mit zwei Molekülen Diazobenzol unter Bildung von Formazylacrylsäure. Wenn man der Monomethylglutakonsäure nun die übliche Formel

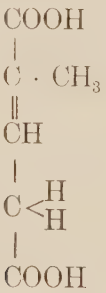


erteilt, so müsste bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid nur ein Molekül desselben reagieren können, indem sich der Körper

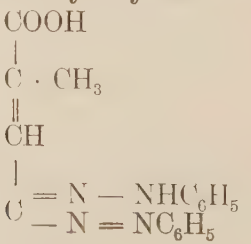


bildet.

Als ich jedoch zwei Moleküle Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Monomethylglutakonsäure einwirken liess, entstand ein Körper, der sich als methylierte Formazylacrylsäure erwies, bei der also doch zwei Moleküle Diazobenzol reagiert hatten. Bei diesem Versuch war also die Monomethylglutakonsäure offenbar nach ihrer tautomeren Form



in Reaktion getreten, denn nur in dieser Form kann sie Monomethylformazylacrylsäure



bilden Diese Annahme wird auch durch das Verhalten des zu dieser Säure gehörenden Esters gerechtfertigt, denn Monomethylglutakonsäureester reagierte nicht mehr mit zwei Molekülen Diazobenzolchlorid, gab also auch kein analoges Produkt wie Glutakonsäureester.

Durch vorliegende Arbeit ist es mir demnach gelungen, sowohl die Konstitutionsformeln jener Körper festzulegen, die durch Einwirkung von zwei Molekülen eines Diazosalzes auf ein Molekül Glutakonsäure und Glutakonsäureester entstehen, als auch diejenigen Umwandlungsprodukte zu charakterisieren, die sich bilden, wenn man obige Körper aus Alkohol umkristallisiert.

Praktischer Teil.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

Ich bereitete mir zwei Lösungen:

Lösung I: 19 gr Glutakonsäureester (ein Molekül) wurden in 1500 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser versetzt.

Lösung II: 19 g Anilin (zwei Moleküle) wurden in 450 g Wasser gelöst und mit 60 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0^0 wurden in diese Lösung nach und nach 14,4 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren eingetragen bis ein eingetauchter Jodkaliumstärkepapierstreifen einen geringen Ueberschuss von Natriumnitrit erkennen liess.

Nachdem Lösung I mit einer Kältemischung stark abgekühlt war, wurde in dieselbe die ebenfalls abgekühlte Lösung II auf einmal eingetragen und das leere Gefäss mit Wasser nachgespült. Nach kurzem Umschütteln wurde die Flüssigkeit wieder in die Kältemischung zurückgesetzt und verblieb darin einige Zeit. Die Flüssigkeit begann sofort gelb zu werden. Diese gelbe Farbe ging nach kurzer Zeit durch orange in rot über und nach noch längerem Stehen und

öfterem Umschütteln, etwa im Laufe einer Viertelstunde, trübte sich die Flüssigkeit und es schieden sich reichlich Flocken von roter Farbe aus. Jetzt wurde das Reaktionsgefäss aus der Eismischung herausgenommen und blieb mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die roten Flocken setzten sich dann bald aus der nur noch schwach rotbraun gefärbten und vollkommen klaren Mutterlauge ab und konnten nach Verlauf von etwa 5 Stunden auf einer Nutsche gesammelt werden. Der Inhalt derselben wurde mit einer kalten Mischung von 50 g Wasser und 150 ccm Alkohol dreimal gewaschen und schliesslich auf einem Tonteller in einem Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure scharf getrocknet.

Ein Wasserzusatz zur alkoholischen Mutterlauge, wie Reichenburg zum Zwecke der Vergrösserung der Ausbeute angibt, ist nicht angebracht, da dadurch das Produkt verunreinigt wird. Die Ausbeute wird lediglich durch längeres Stehenlassen der Mischung bei Zimmertemperatur vergrössert, Die Rohausbeute betrug etwa 23 g und war vollkommen einheitlich.

Nach dem völligen Trocknen wurden 5 gr des fein zerriebenen Rohproduktes aus einer vorher erwärmten Mischung von 20 gr Benzol und 80 gr Ligroin umkristallisiert Längeres Erhitzen der Lösung musste vermieden werden, da sonst sofort Zersetzung eintrat und anstatt einheitlicher roter Kristalle ein Gemisch von roten und gelben erhalten würde. In letzterem Falle fanden sich dann gelbe Drusen auf den roten Prismen vor. Bei vorsichtigem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin erhielt ich prachtvolle diamantglänzende rote rhombisch-sphenoidische Kristalle vom Schmelzpunkt 117 °. Das Schmelzen des Körpers war von einer lebhaften Gasentwicklung begleitet.

Der gewonnene Körper war selbst in der Kälte ausserordentlich leicht in Benzol, schwieriger in Aether,

Chloroform und Schwefelkohlenstoff und noch schwieriger in Ligroin löslich. In Wasser war derselbe gänzlich unlöslich. Durch Essigsäure, Alkohol und Pyridin wurde er vollkommen umgewandelt. Gegen verdünnte Säuren und Basen verhielt er sich indifferent. In Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure färbten sich die Kristalle tief dunkelblau und lösten sich langsam, indem die Farbe durch dunkelgrün in rotbraun überging. Ebenso verhielt er sich gegen konzentrierte Salpetersäure. Er gibt die Bülow'sche Reaktion, was ein Beweis dafür ist, dass er ein Imidwasserstoffatom besitzt.

Herr R. Schröder war so liebenswürdig, die erhaltenen Kristalle im hiesigen geologischen Institut des Herrn Professor Dr. Lenk zu messen und zu zeichnen. (Fig. 1).

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,1908 g Substanz gaben 0,1002 g H_2O und 0,4478 g CO_2
0,2118 g „ „ 0,1098 g H_2O und 0,4928 g CO_2
0,1866 g „ „ 0,1012 g H_2O und 0,4384 g CO_2
0,1650 g „ „ 0,0866 g H_2O und 0,3870 g CO_2
0,0800 g „ „ b. 744 mm B u. 19°T 10,2 ccm N.

Gefunden:

C = 64,01%, 63,46%, 64,07%, 63,97%
H = 5,87%, 5,79%, 6,06%, 5,87%
N = 14,36%.

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_4O_4$ (M.G. 394):

C = 63,96%
H = 5,58%
N = 14,21%.

Nach Zeisel angestellte Aethoxylbestimmungen ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2568 g Substanz gaben 0,2868 g AgJ
0,2685 g „ „ 0,3117 g AgJ
0,2859 g „ „ 0,3221 g AgJ

Fig. I.

rhombisch-sphenoidisch a : b c = 0,4423 : 1 : 0,6561.

Gefunden:
$OC_2H_5 = 21{,}41\%,\ 22{,}25\%,\ 21{,}59\%$

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_4O_4$ (M.G. 394):
$OC_2H_5 = 22{,}84\%$.

Molekulargewichtsbestimmungen, die in einem Beckmann'schen Apparat für Siedepunktserhöhung ausgeführt wurden, ergaben folgendes:

Angewandt: 24,20 g Benzol; k = 26,1 (Fig. II).

Substanzmenge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Molekulargewicht
0,2124 g	0,87%	0,049°	467
0,4362 g	1,80%	0,107°	440
0,6543 g	2,70%	0,156°	452
0,8671 g	3,58%	0,200°	468
1,0563 g	4,36%	0,250°	456

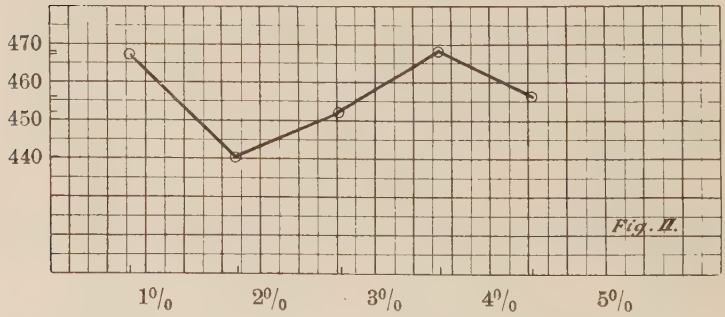
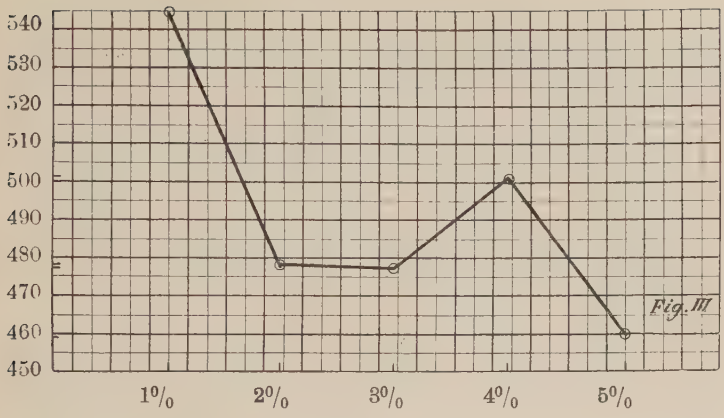


Fig. II.

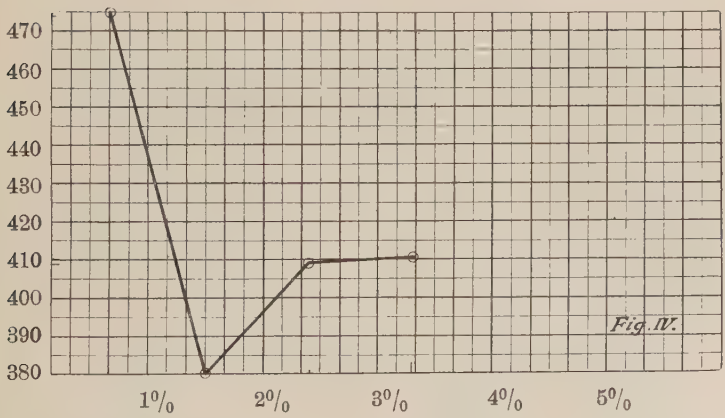
Angewandt: 22,03 g Benzol; k = 26,1 (Fig. III).

Substanzmenge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Molekulargewicht
0,2574 g	1,16%	0,056°	545
0,4681 g	2,12%	0,116°	478
0,6927 g	3,14%	0,172°	477
0,9131 g	4,14%	0,216°	501
1,1402 g	5,17%	0,294°	459



Angewandt: 23,98 g Benzol; k = 26,1 (Fig. IV).

Substanzmenge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Molekulargewicht
0,1610 g	0,67%	0,037°	474
0,3610 g	1,50%	0,103°	381
0,5751 g	2,39%	0,153°	409
0,7918 g	3,30%	0,210°	410



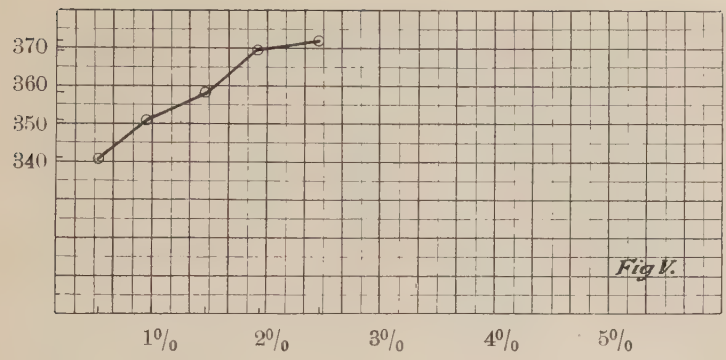
Trotzdem diese drei Versuche mit der grössten Sorgfalt ausgeführt worden waren, gaben sie mir nicht den erhofften Aufschluss über die Molekulargrösse des fraglichen Körpers. Ich suchte deshalb nach einer

Erklärung für meine ungenügenden Resultate. Wie schon in der Einleitung meiner Arbeit erwähnt worden ist, zeigte der Körper Wärme gegenüber die grösste Empfindlichkeit. Ich vermutete auch hier eine während des Siedens eingetretene Zersetzung der Substanz und untersuchte deshalb nach beendeten Molekulargewichtsbestimmungen die Siedeflüssigkeiten. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade erhielt ich neben dem ursprünglichen Körper gelbe Kristalle, die offenbar von einer Zersetzung herrühren mussten, da sie vorher sicher nicht vorhanden waren. Der Körper hatte also offenbar selbst in dieser verdünnten Lösung das Erhitzen mit Benzol nicht vertragen, mithin ist eine Molekulargewichtsbestimmung mit so hochsiedenden Lösungsmitteln nach der Siedemethode unmöglich. Ich machte einen neuen Versuch mit Aether und fand, dass sich zwar der Körper mit dieser Flüssigkeit längere Zeit ohne Zersetzung erhitzen liess, jedoch verhältnismässig schwer darin löslich war. Ich verzichtete deshalb auf eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode überhaupt und versuchte mit der Methode der Gefrierpunktserniedrigung zum Ziele zu gelangen. Auch bei diesen Versuchen bediente ich mich eines Beckmann'schen Apparates und ebenso behielt ich Benzol als Lösungsmittel bei, weil sich darin der Körper selbst in der Kälte sehr leicht löste, bei weitem besser als in den übrigen Lösungsmitteln.

Ich fand folgendes:

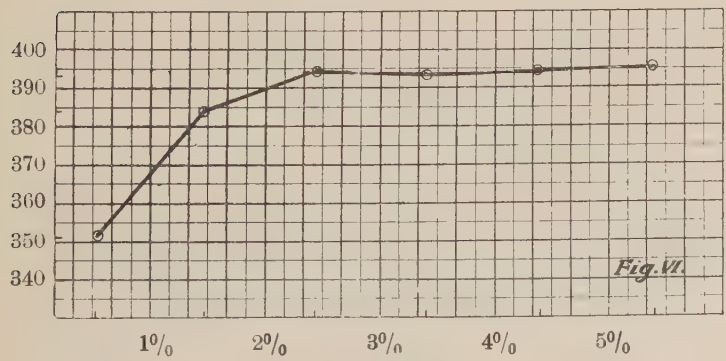
Angewandt: 20,13 g Benzol; k = 50 (Fig. V).

Substanzmenge	Prozentgehalt der Lösung	Erniedrigung	Molekulargewicht
0,1043 gr	0,52%	0,076°	341
0,1919 gr	0,95%	0,136°	351
0,2911 gr	1,45%	0,202°	358
0,3861 gr	1,92%	0,260°	369
0,4978 gr	2,47%	0,332°	372



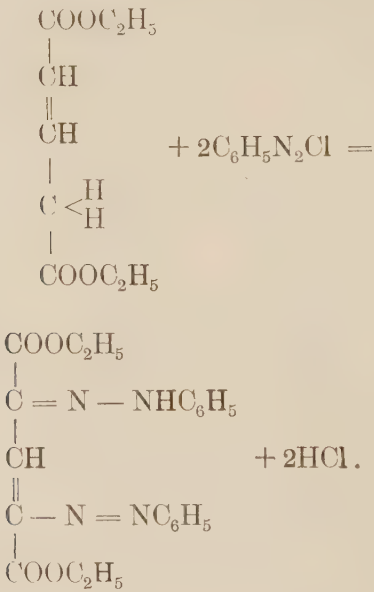
Angewandt: 21,92 gr Benzol; k = 50. (Fig. VI):

Substanzmenge	Prozentgehalt der Lösung	Erniedrigung	Molekulargewicht
0,1172 gr	0,53%	0,076°	351
0,3248 gr	1,48%	0,193°	384
0,5316 gr	2,42%	0,308°	394
0,7478 gr	3,41%	0,434°	393
0,9706 gr	4,42%	0,562°	394
1,1871 gr	5,41%	0,686°	395



Nach diesen beiden letzten Versuchen und den vorangegangenen Aethoxylbestimmungen dürfte wohl genügend bewiesen sein, dass das angenommene Molekulargewicht 394 das richtige ist und dass eine Kohlensäureabspaltung, wie Nachtigall und Reichen-

burg angeben, bei der Reaktion nicht stattfindet. Die weiter oben beschriebene Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester ist also einfach unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure und Bildung von α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylester nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester bei Gegenwart von Pyridin und Abwesenheit von Natriumacetat.

Ich löste 19 gr Glutakonsäureester (1 Molekül) in 1500 ccm Alkohol, brachte die Lösung durch Abkühlen auf 0° und fügte dann 52 gr Pyridin hinzu. Zu dieser Mischung liess ich rasch eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Diazobenzolchloridlösung hinzufliessen, die hergestellt war aus 19 gr Anilin (2 Molekülen), 400 ccm Wasser, 60 gr konzentr. Salzsäure und 14,4 gr

Natriumnitrit. Es traten nunmehr dieselben Erscheinungen auf, die vorher bei der Darstellung des roten Körpers mit Natriumacetat beobachtet worden waren: die Flüssigkeit färbte sich sofort gelb, die gelbe Farbe ging nach einiger Zeit durch orange in rot über und nach noch längerem Stehen und öfterem Umschütteln schieden sich reichlich rote Flocken ab, die später abgesaugt, gewaschen und zum Trocknen auf Ton gestrichen wurden. Durch Umkristallisieren des gewonnenen Körpers mit der schon früher erwähnten Vorsicht erhielt ich dieselben schönen diamantglänzenden roten Kristalle wie vorher mit Natriumacetat. Der Körper zeigte denselben Schmelzpunkt von 117° und auch die Verbrennungen stimmten auf α-azobenzol-γ-phenyl-hydrazon-glutakononsäurediaethylester. Es war also bei Gegenwart von Pyridin derselbe Körper entstanden, wie bei dem früher beschriebenen Versuch. Essigsäure wird also keineswegs in das Molekül des roten Körpers aufgenommen und ist auch zur Bildung desselben entbehrlich.

Einwirkung von Brom auf α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylester.

Dieser Körper ist Brom gegenüber äusserst empfindlich; letzteres wurde sofort in das Molekül aufgenommen, doch fand hierbei nicht nur Addition, sondern scheinbar auch Substitution statt, da sich Bromwasserstoffsäure bei dieser Reaktion abspaltete. Ich fügte 2 g des roten Körpers (ein Molekül) in Chloroform gelöst in der Kälte zu einer Auflösung von 0,81 g Brom (2 Atome) in Chloroform, es erfolgte momentane Grünfärbung unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure. Ich liess das Chloroform in einer Schale freiwillig verdunsten und kristallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Ich erhielt ein Gemisch verschiedener Körper, darunter hellgrüne Nadeln. Ein

einheitlicher Körper konnte der geringen Menge wegen daraus nicht isoliert werden. Ich liess später 4, 6 und 8 Atome Brom auf je ein Molekül des roten Körpers einwirken, doch konnte ich auch bei diesen Versuchen keinen einheitlichen Körper fassen.

Das Verhalten des α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylesters Benzol gegenüber.

Ich löste durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade ungefähr 1 g des Körpers in wenig Benzol und stellte diese Lösung mehrere Wochen bei Seite. Nach einiger Zeit beobachtete ich eine Abscheidung von grossen dunkelgelben Kristallen. Ich sammelte dieselben auf einem Filter und wusch sie mit Ligroin Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bestimmte ich den Schmelzpunkt und fand Sinterung bei 165° und Schmelzen bei 167°.

Anscheinend dieselben Kristalle erhielt ich, wenn ich 1 g des roten Körpers mit 10 ccm Benzol auf dem Wasserbade unter Rückfluss 6 Stunden zum Sieden erhitzte, dann einen Teil des Benzols abdestillierte und diese konzentrierte Flüssigkeit zum Kristallisieren bei Seite stellte, es schieden sich ebenfalls gelbe Kristalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert Sinterung bei 151° und Schmelzen bei 166° zeigten.

Auch durch längeres Erhitzen des roten Körpers mit Ligroin-Benzol über freier Flamme erhielt ich diese gelben Kristalle vom Schmelzpunkt 165—166°. Ich nahm mit diesem Körper eine Aethoxylbestimmung vor, um zu sehen, ob sich bei der eintretenden Umwandlung vielleicht Aethoxylgruppen abspalteten. Letztere gab folgende Zahlenwerte:

0,2302 gr Substanz gaben 0,2712 gr AgJ

Gefunden:

$OC_2H_5 = 22{,}58\,\%$.

Mithin hatte sich der Aethoxylgehalt dieses Körpers gegenüber demjenigen des Ausgangsmaterials nicht geändert.

Um zu sehen, ob diese mannigfache Veränderung des roten Körpers zum Teil auf die Einwirkung des Lichtes zurückzuführen sei, setzte ich einige Gramme dieses feingepulverten Produktes mehrere Wochen dem direkten Tageslicht aus und fand später, dass sich der Körper hierbei in keiner Weise verändert hatte, sondern nach wie vor einen Schmelzpunkt von 117° zeigte. Der rote Körper war also im trocknen Zustand durchaus beständig und auch nicht lichtempfindlich. Die oben geschilderte Veränderung des Körpers durch Benzol zeigte das durch Alkohol erhaltene Umwandlungsprodukt in dem Masse nicht, dieser Körper war vielmehr Benzol gegenüber bedeutend beständiger und konnte selbst nach längerem Sieden der Lösung auf dem Wasserbade daraus wieder unverändert erhalten werden.

Das Verhalten des α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylesters höheren Homologen des Benzols gegenüber.

Dieselbe Unbeständigkeit Benzol gegenüber zeigte dieser Körper in noch verstärktem Masse beim Erhitzen desselben mit Toluol und Xylol Erhitzte man z. B. 0,1 gr des Körpers mit ungefähr 1 ccm Xylol bis zur Lösung zwei Minuten lang über freier Flamme, so färbte sich die Xylollösung heller und schied nach mehrtägigem Stehen gelbe Kristalle ab. Letztere wurden abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und getrocknet. Es zeigte sich, dass das erhaltene Produkt bei näherer Betrachtung aus zweierlei bestand, nämlich aus derben grösseren Kristallen und einem helleren Kristallpulver. Die grösseren Kristalle wurden isoliert

und zeigten einen Schmelzpunkt von 169°, das Kristallpulver einen solchen von 140—145°.

Trocknes Erhitzen des α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylesters.

In ein sehr kleines Destillationskölbchen mit tief angeschmolzenem langen Kühlrohr brachte ich einige Gramme des fein gepulverten roten Körpers, sodass die Kugel des Kölbchens fast davon angefüllt war. Durch den Hals des Kölbchens ragte ein Thermometer bis in die Substanz hinein und das Kölbchen selbst befand sich in einem mit Thermometer versehenen Schwefelsäurebad. Vermittelst einer kleinen Gasflamme wurde das letztere langsam erhitzt. Bei 114° trat langsames Schmelzen ein und bei 125° war die Substanz vollkommen flüssig geworden. Es entwickelte sich bei diesem Prozess unter starkem Aufschäumen ein brennbares Gas, welches einen typischen Erdbeergeruch zeigte, und eine gelbe Flüssigkeit verdichtete sich in sehr geringer Menge im Kühlrohr. Die Temperatur war bei diesem Prozess nie höher als 130°. Nachdem der Geruch nach Erdbeeren schwächer geworden war, unterbrach ich die Erwärmung und goss die rote zähe Schmelze in eine Porzellanschale. Nach dem Erkalten wurde die Substanz gepulvert und aus Alkohol umkristallisiert, es schieden sich schöne hellgelbe Kristalle ab. Dieselben erwiesen sich bei näherer Betrachtung unter dem Mikroskop als ein Gemisch von drusigen Aggregaten gelber Nädelchen und von länglichen Einzelkristallen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnten daraus einheitliche, glänzende, goldgelbe Kristalle gewonnen werden, die einen Schmelzpunkt von 166 bis 167° zeigten. Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,1954 gr Substanz gaben 0,1014 gr H_2O und 0,4562 gr CO_2.

Gefunden:
C = 63,68%
H = 5,8 %.

Reduktion des α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylesters.

Ein Reduktionsversuch mit Phenylhydrazin in Benzol fiel ohne den gewünschten Erfolg aus. Ich löste den roten Körper in Benzol, versetzte die Lösung mit Phenylhydrazin und erwärmte dieselbe auf dem Wasserbade, es trat Hellerfärbung ein. Ich versetzte die Flüssigkeit mit Wasser und Eisessig, das Phenylhydrazinsalz ging nach kräftigem Umschütteln in die wässrige Lösung über. Darauf hob ich im Scheidetrichter die darüberstehende Benzollösung ab und trocknete dieselbe mit entwässertem Natriumsulfat. Das Benzol wurde dann auf dem Wasserbade verdampft und es hinterblieb ein braungelbes Oel, in dem auch einige kristallinische Bestandteile zu bemerken waren. Es gelang mir jedoch nicht, aus diesem Oel ein einheitliches Reduktionsprodukt zu fassen.

Ein zweiter Reduktionsversuch war jedoch von Erfolg und erbrachte, wie im theoretischen Teil der Arbeit erwähnt wurde, die einwandsfreie Aufklärung der Konstitutionsformel des fraglichen Körpers. Ich löste 10 gr α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester kalt in so viel Benzol als gerade zur Lösung notwendig war. Diese gesättigte Flüssigkeit goss ich langsam in dünnem Strahl in eine zweite Lösung, die ich durch Auflösen von 30 gr Zinnchlorür in 100 gr alkoholischer Salzsäure bereitet hatte. Bei der Berührung beider Flüssigkeiten trat sofort Ent-

färbung ein. Ich verdünnte darauf das Reaktionsgemisch mit dem fünffachen Volumen Wasser und setzte 100 gr Aether hinzu. Es entstanden zwei Flüssigkeitsschichten, von denen ich die obere abhob und die untere noch zweimal ausätherte.

Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten schüttelte ich mit einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung und schliesslich mit Wasser. Ich trocknete dann die goldgelbe Lösung, indem ich dieselbe 24 Stunden lang über entwässertem Natriumsulfat unter häufigem Umschütteln stehen liess. Der Aether wurde dann nach dem Abfiltrieren des Glaubersalzes abdestilliert und es hinterblieb ein goldgelbes Oel als Rückstand. Letzteres schien Neigung zum Festwerden zu haben, denn es begannen sich aus demselben Nädelchen organischer Natur auszuscheiden, ausserdem beobachtete ich darin grössere kompakte Kristalle, die sich jedoch nach dem Glühen auf dem Platinblech als ein anorganisches Zinnammoniumdoppelsalz erwiesen, denn es entwich dabei Ammoniumchlorid unter Zurücklassung einer anorganischen Zinnverbindung. Die Anwesenheit von Ammoniumchlorid war also ein Beweis dafür, dass sich bei der Reaktion Ammoniak abgespalten haben musste.

Die ursprüngliche mit Wasser verdünnte und in saurer Lösung ausgeätherte Reaktionsflüssigkeit machte ich durch Zusatz von Natronlauge stark alkalisch und ätherte sie dann abermals mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge trocknete ich dann, wie oben angegeben, ebenfalls 24 Stunden lang mit entwässertem Natriumsulfat unter häufigem Umschütteln. Danach wurde das Glaubersalz von der wasserhellen Flüssigkeit durch Abfiltrieren getrennt und der Aether durch Abdestillieren entfernt; auch hier hinterblieb ein öliger Rückstand von rotbrauner Farbe. Bei näherer Untersuchung desselben zeigte sich, dass

dieser Rückstand aus reinem Anilin bestand, welches sich offenbar bei der Reduktion abgespalten hatte. Es fragte sich nun, ob durch die Reduktion sämtliches Anilin, also zwei Moleküle aus dem ursprünglichen Körper entfernt worden waren, oder ob sich nur ein Molekül abgespalten hatte. Da sich in angewandten 10 g α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester etwa 4,7 gr Anilin befinden und das nach der Reduktion erhaltene Anilin ungefähr 2,2 g wog, so war dadurch offenbar bewiesen, dass sich bei der Reduktion nur ein Molekül, also die Hälfte Anilin abgespalten hatte. Ich wies das Anilin durch die Schwefelsäurereaktion und ausserdem durch die Chlorkalkreaktion nach, im ersten Fall entstand das schwerlösliche Sulfat, im zweiten die charakteristische intensiv blauviolette Färbung der Lösung.

Den weiter oben aus der sauren Aetherausschüttlung erhaltenen goldgelben Rückstand verseifte ich, indem ich denselben mit Wasser versetzte und mit überschüssiger Natronlage über freier Flamme solange kochte, bis die anfangs auftretende lebhafte Schaumbildung wieder ganz nachgelassen hatte. Der Ester war jetzt vollkommen in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten versetzte ich die wässrige Flüssigkeit mit einem ziemlich bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure und ätherte dieselbe mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge schüttelte ich schliesslich noch einmal mit Wasser aus und trocknete sie dann 24 Stunden lang mit entwässertem Natriumsulfat unter häufigem Umschütteln. Nach dem Abfiltrieren des Glaubersalzes und dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das bald fest und krümlich wurde. Das erhaltene Produkt kristallisierte ich mehrmals aus einem Teil Alkohol und 9 Teilen Benzol um, es wurde dann rein weiss und erschien in fächer- oder kugelförmig angeordneten

mikroskopisch kleinen Nädelchen, die erst nach längerem Stehen der Kristallisationsflüssigkeit langsam herauskamen.

Die erhaltenen Nädelchen schmolzen bei 265° unter Gasentwicklung, sie zeigten stark sauren Charakter. sie lösten sich in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem etwas besser, ebenso waren sie in Benzol und Chloroform wenig löslich, leicht dagegen in Eisessig und heissem Alkohol.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

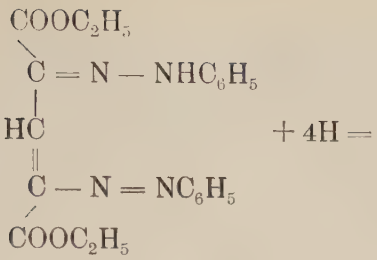
0,1566 g Substanz gaben 0,0519 g H_2O und 0,3259 g CO_2
0,1008 g „ „ b. 740 mm B u. 19° T 11,2 ccm N.

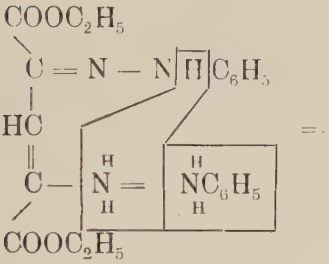
Gefunden:
C = 56,76%
H = 3,70%
N = 12,44%
O = 27,10%.

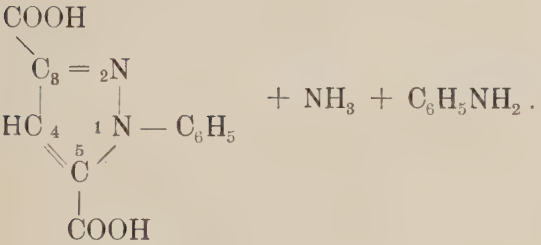
Wie ich im theoretischen Teil meiner Arbeit bewiesen habe, war die erhaltene Säure bereits bekannt und unter der Bezeichnung 1-Phenyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure in der Literatur aufgeführt.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_4$ (M.G. 232):
C = 56,9%
H = 3,4%
N = 12,1%
O = 27,6%

Diese Säure ist also durch Reduktion und nachfolgende Verseifung aus α-azobenzol-γ-phenylhydrazonglutakononsäurediaethylester unter Abspaltung von NH_3 und $C_6H_5NH_2$ und unter Bildung eines Fünfringes folgendermassen entstanden:







Verhalten des α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakonon-säurediaethylesters gegen Alkohol.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, zeigt der Körper neben grosser Empfindlichkeit gegen Hitze eine weitere sehr merkwürdige Unbeständigkeit verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber. Kristallisiert man ihn z. B. aus Aethylalkohol um, so kommt er aus dieser Flüssigkeit nicht mehr unverändert heraus, sondern erleidet eine vollständige Umwandlung.

Um diese Erscheinung näher zu studieren, übergoss ich ungefähr 5 gr des feingepulverten α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediaethylesters mit 100 g kaltem Alkohol. Diese Mischung erwärmte ich langsam unter öfterem Umschwenken auf dem Wasserbade, dabei löste sich der Körper langsam mit zunehmender Erwärmung. Plötzlich bei einer bestimmten Temperatur klumpte sich der noch ungelöste Teil der Substanz zusammen und hatte sich in einen voluminösen hellbraunen Körper, in das sogenannte Alkoholumwandlungsprodukt, verwandelt, das dann langsam bei weiterem Erwärmen völlig in Lösung ging. Während des Erkaltens erstarrte die dunkelbraune Flüssigkeit fast vollkommen. Nach dem Absaugen erhielt ich kleine, braungelbe, schuppige Blättchen, die sich leicht aus Alkohol umkristallisieren liessen und auf diesem Wege rein erhalten werden konnten. Der so entstandene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 161°. Schon bei verhältnismässig niederer Temperatur ging diese Umwandlung durch erwärmten Alkohol vor sich und zwar war dabei äusserlich weder eine Gasentwicklung noch sonst eine auffällige Erscheinung zu beobachten. Der entstandene Körper löste sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, mässig leicht in siedendem Alkohol und sehr wenig in Ligroin, Aether und kaltem Alkohol. Derselbe verhielt sich indifferent gegen Säuren und Basen. Er löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, jedoch ohne jene vorhergehende Dunkelblaufärbung, die wir bei dem Ausgangsmaterial beobachtet hatten, auch gab er die Bülow'sche Reaktion nicht mehr, mithin war der Körper durch die erfahrene Umwandlung der Imidogruppe verlustig gegangen.

Es war nun interessant, nachzuweisen, ob vielleicht der Wassergehalt des Alkohols die Veranlassung zu

dieser merkwürdigen Umwandlung des Körpers gegeben hatte und ob die Umwandlung bei Anwendung von vollständig wasserfreiem Alkohol unterbleiben würde. Zu diesem Zweck destillierte ich käuflichen absoluten Alkohol über Natrium und vermied dabei während des ganzen Prozesses sorgfältig durch vorgelegte Chlorcalciumrohre die Berührung des Destillates mit der feuchten Luft. Es zeigte sich, dass auch bei Anwendung dieses so gewonnenen wasserfreien Alkohols die Umwandlung vor sich ging. Ebenso wie Aethylalkohol verhielt sich auch Methylalkohol, Eisessig und Pyridin, auch durch diese Flüssigkeiten wurde derselbe Körper erzeugt wie durch Aethylalkohol.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,1536 g Substanz gaben 0,0684 g H_2O und 0,3698 g CO_2
0,1921 g „ „ 0,0814 g H_2O und 0,4620 g CO_2
0,2480 g „ „ 0,1050 g H_2O und 0,5956 g CO_2
0,1478 g „ „ b. 741 mm B u. 26°T 22 ccm N
0,1796 g „ „ b. 739 mm B u. 25°T 26,6 ccm N.

Gefunden:

C = 65,66%, 65,59%, 65,50%,
H = 4,98%, 4,74%, 4,73%,
N = 16,17%, 16,12%

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3N_4$ (M.G. 348):

C = 65,5 %
H = 4,6 %
N = 16,1 %.

Eine nach Zeisel angestellte Aethoxylbestimmung ergab folgende Zahlenwerte:

0,3006 g Substanz gaben 0,1952 g AgJ

Gefunden:

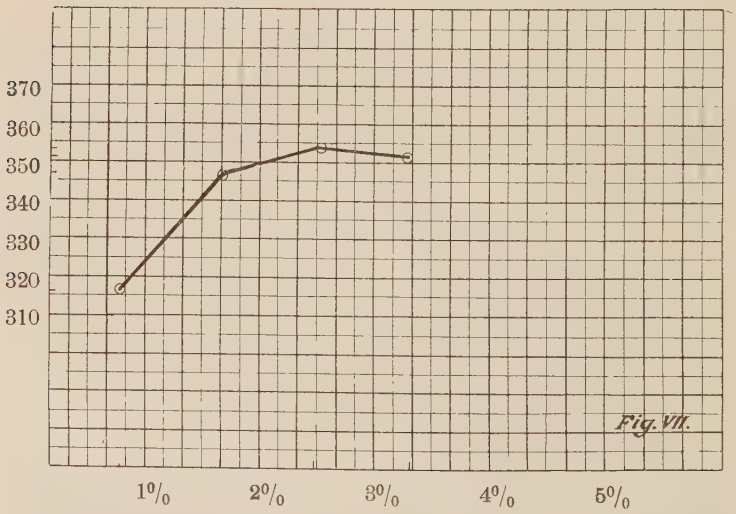
OC_2H_5 = 12,45%,

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3N_4$ (M.G. 348):
OC_2H_5 = 12,93%.

Da das Umwandlungsprodukt in Benzol leicht löslich war und auch nach längerem Kochen daraus wieder rein erhalten werden konnte, so stellte ich mit demselben eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem Beckmann'schen Apparat für Siedepunktserhöhung an und erhielt folgende Resultate:

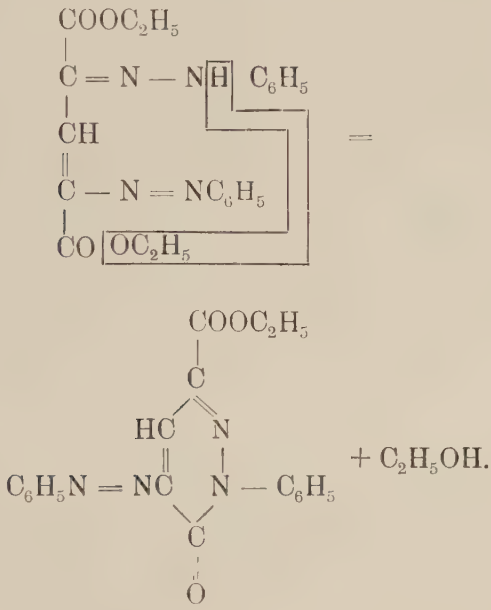
Angewandt: 23,26 g Benzol; k = 26,1 (Fig. VII):

Substanzmenge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Molekulargewicht
0,1791 g	0,77%	0,064°	416
0,3870 g	1,67%	0,126°	347
0,5689 g	2,46%	0,182°	353
0,7621 g	3,30%	0,245°	351



Wie in der Einleitung dieser Arbeit bewiesen worden ist, hatte sich bei der oben geschilderten Behandlung von α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester mit erwärmtem Alkohol unter Abspaltung von C_2H_5OH ein Sechsring gebildet. Die nachgewiesene Abspaltung eines Moleküls Alkohol

konnte aber mit Berücksichtigung der Tatsache, dass bei der Umwandlung des Körpers die Imidogruppe eingebüsst worden ist, nur unter Bildung von 1-Phenyl-5-azobenzol-6-Pyridazon-3-Carbonsäureester nach folgendem Formelbild vor sich gegangen sein:



Die bei der Umwandlung stattfindende Alkoholabspaltung wies ich qualitativ in der Weise nach, dass ich 2 g α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester aus reinstem Methylalkohol umkristallisierte, die erhaltene Mutterlauge der Destillation unterwarf und den abdestillierten Methylalkohol auf Aethylalkohol mit der bekannten Jodoformreaktion prüfte. Ich konstatierte deutlichen Jodoformgeruch der bei einem gleichzeitig angestellten blinden Versuch zwar nicht ganz ausblieb, jedoch unzweifelhaft schwächer war.

Einwirkung von Brom auf das durch Alkohol entstandene Umwandlungsprodukt.

Auch dieser Körper war Brom gegenüber äusserst empfindlich, letzteres wurde sofort in das Molekül aufgenommen. Hierbei fand offenbar auch neben Addition Substitution statt, denn bei der Reaktion spaltete sich Bromwasserstoffsäure ab. Ich liess bei verschiedenen Versuchen in der Kälte je 2, 4, 6 und 8 Atome Brom, in Chloroform gelöst, auf ein Molekül des Körpers einwirken. Es fand keine Verfärbung der Lösung statt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Aus dem nunmehr erhaltenen Kristallgemisch konnte nach mehrmaligem Umkristallisieren ein Körper isoliert werden, der vollständig einheitlich war, derselbe bestand aus filzigen braunen Nadeln, die den Schmelzpunkt 158-159° zeigten. Dieselben lösten sich leicht in Benzol, Aether Ligroin und Pyridin und waren unlöslich in Wasser.

Bei dem Umkristallisieren des durch Alkohol entstandenen Umwandlungsproduktes aus Aethylalkohol fiel einmal, als die Lösung stark überhitzt worden war, neben den braungelben Kristallen ein gelbes Produkt aus. Letzteres war jedoch offenbar nicht identisch mit dem aus dem ursprünglichen roten Körper und Benzol erhaltenen. Durch fraktionierte Kristallisation wurde das gelbe Nebenprodukt von dem Hauptprodukt getrennt. Das Rohprodukt schmolz anfangs bei 200 bis 205°, später, als es mehrmals aus Benzol-Ligroin umkristallisiert worden war, zeigte es eigelbe Farbe und folgende Erscheinungen: bei 115° Sintern, bei 135° stärkeres Sintern und bei 142 —147° Schmelzen. Der Körper löste sich leicht in Benzol und Aether, weniger leicht in Alkohol und schwer in Ligroin:

Die Analysen ergaben folgende Zahlenwerte:

0,1778 g Substanz gaben 0,0928 g H_2O und 0,4170 g CO_2
0,1247 g „ „ b. 740 mm B u. 17° T 15,4 ccm N.

Gefunden:
C = 63,96%
H = 5,83%
N = 13,96%.

Das Verhalten des α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylesters Amylalkohol gegenüber.

In diesem Lösungsmittel war der Körper bedeutend leichter löslich als in Methyl- und Aethylalkohol. Löste ich eine Probe desselben in wenig Amylalkohol durch gelindes Erwärmen auf 80°, so schied sich beim Erkalten ein rötlicher Körper aus, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 122° zeigte. Das erhaltene Produkt enthielt offenbar zum grössten Teil noch unverändertes Ausgangsmaterial. Eine andere Probe wurde ebenso behandelt, jedoch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Hier schieden sich nach einstündigem Stehen braune, nach 24stündigem Stehen neben diesen auch gelbe Kristalle ab. Die ersteren zeigten nach dem Waschen und Trocknen Sinterung bei 122° und Schmelzen bei 142°.

Ein anderer Versuch wurde angestellt, indem 2 g des Körpers in 12 g Amylalkohol gelöst und bis zum Sieden der Lösung erhitzt wurden. Es schieden sich beim Erkalten gelbe Wärzchen ab, die abgenutscht, gewaschen und getrocknet wurden. Diese Kristalle waren in Petroläther schwer, in Ligroin etwas leichter und in Benzol sehr leicht löslich. Das rohe Produkt zeigte bei 110° Sinterung und bei 120° Schmelzen. Derselbe Körper einmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert zeigte bei 135° Sinterung und bei 162°

Schmelzen. Der Körper einmal aus Ligroin umkristallisiert, zeigte bei 158° Sinterung und bei 162° Schmelzen. Aus Ligroin-Benzol einmal umkristallisiert, zeigte er bei 143° Sinterung und bei 164° Schmelzen. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel trat bei 142° Sinterung und bei 165° Schmelzen ein. Wir sehen also, dass der rote Körper sich auch in Amylalkohol verändert, der Grad der Zersetzung aber im wesentlichen von der Temperatur abhängig ist.

Reduktion des Alkoholabspaltungsproduktes.

2,5 g des reinen Körpers wurden durch Erwärmen in Alkohol gelöst und dann in dünnem Strahl unter Umrühren in eine heisse Lösung von 12 gr Zinnchlorür in 40 ccm konzentr. Salzsäure gegossen. Die Farbe der Flüssigkeit ging sofort in Hellgelb über und nach einiger Zeit schieden sich ebensolche Kristalle aus, die sich durch längeres Stehen der Flüssigkeit noch vermehrten. Nach 24 Stunden wurden die erhaltenen Kristalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. In Wasser war der so erhaltene Körper vollkommen unlöslich, ebenso in den meisten anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Ligroin, Aether, Chloroform, Essigäther und Aceton. Mit Natronlauge gekocht, wurde die Gelbfärbung der Lösung etwas intensiver, gegen Ammoniak verhielt sich der Körper dagegen vollständig indifferent. Mit Natriumcarbonat gekocht, erfolgte keine Kohlensäureentwicklung, mithin war der vorliegende Körper auch keine Säure. Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, färbten sich die Kristalle intensiver gelb und gingen langsam in Lösung. Auf Zusatz von Wasser fiel aus dieser Lösung derselbe Körper wieder aus. Als Lösungsmittel kamen nur wenige in Betracht, in

fast allen war der Körper in der Kälte unlöslich. Sehr leicht löste er sich in siedendem Anilin, schwerer in siedendem Pyridin und noch schwerer in siedendem Eisessig. Zum Umkristallisieren von 1 g des Körpers waren ungefähr 1000 g siedender Eisessig erforderlich. Aus dieser Lösung erschien er während des Erkaltens in prächtig lichtbrechenden Blättchen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dieser Flüssigkeit erhielt ich hellgelbe Blättchen, die den hohen Schmelzpunkt 357° zeigten. Da sich der Schmelzpunkt plötzlich durch die Reduktion so enorm geändert hatte, muss wohl eine anormale Veränderung mit dem Körper eingetreten sein. Man sollte nach der Reduktion eigentlich im vorliegenden Fall ein Amin vermuten, denn alle Azokörper geben bei durchgreifender Reduktion Amine und lassen sich auf diese Weise identifizieren, das vorliegende Produkt zeigt jedoch keinerlei basische Eigenschaften. Anorganische Bestandteile enthielt der Körper auch nicht mehr, denn auf dem Platinblech verbrannte er ohne Rückstand.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

a) Substanz gepulvert, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet:

0,1691 g Substanz gaben 0,0640 g H_2O u. 0,3972 g CO_2
0,2189 g „ „ 0,0830 g H_2O u. 0,5157 g CO_2
0,1484 g „ „ b. 725 mm B u. 19° T 22,7 ccm N
0,1492 g „ „ b. 745 mm B u. 19° T 22,5 ccm N

Gefunden:

C = 64,06%, 64,25%
H = 4,23%, 4,24%
N = 16,78%, 17,01%.

b) Substanz gepulvert und bei 120° getrocknet:

0,1829 g Substanz gaben 0,0713 g H_2O u. 0,4466 g CO_2
0,1985 g „ „ 0,0768 g H_2O u. 0,4862 g CO_2

Gefunden:
C = 66,59%, 66,80%
H = 4,36%, 4,32%.

c) Substanz gepulvert und bei 150° getrocknet:
0,1626 g Substanz gaben 0,0617 g H_2O u. 0,3983 g CO_2
0,1190 g „ „ b. 712 mm B u. 21° T 19,7 ccm N.

Gefunden:
C = 66,81%
H = 4,24%
N = 18,44%.

Um zu sehen, ob sich der Körper noch weiter reduzieren lassen würde, schlemmte ich 2,5 g des gelben feingepulverten Reduktionsproduktes mit 50 ccm Alkohol an, versetzte diese Mischung mit einer Lösung von 24 gr Zinnchlorür und 80 ccm konzentrierter Salzsäure und kochte mehrere Stunden am Rückflusskühler. Der Körper blieb dabei vollkommen unverändert, liess sich also nicht weiter reduzieren.

Die ursprüngliche Mutterlauge wurde mit viel Wasser verdünnt und der Alkohol durch Abdampfen entfernt. Das klare grünlichgelbe Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging ein stark riechendes Oel über, das mit dem gleichzeitig überdestillierenden Wasser sich leicht mischte. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde darauf mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann filtriert. Der Aether wurde wieder durch Abdestillieren auf dem Wasserbade entfernt und als Rückstand hinterblieb dabei ein basisches Oel. Letzteres gab mit Chlorkalk die Anilinreaktion, bildete jedoch kein schwerlösliches schwefelsaures Salz. Wegen der geringen Menge, in der das abgespaltene Produkt vorlag, konnte es nicht weiter untersucht werden.

Als ich bei einem weiteren Reduktionsversuch die Reduktionsflüssigkeit in die heisse Lösung des zu reduzierenden Körpers eintrug, also umgekehrt verfuhr als oben angegeben ist, erhielt ich in der Hauptsache auch das gelbe, schwerlösliche Produkt, doch konnte ich bei diesem Versuch verschiedene Nebenprodukte isolieren. Ich verdünnte nach dem Abnutschen der Kristalle die Reduktionsmutterlauge mit viel Wasser und beobachtete dabei das Ausfallen eines gelben Harzes und eines gelben Pulvers. Nach dem Umkristallisieren beider Produkte aus Alkohol erhielt ich gelblichweisse Kristalle, die dann mehrere Male aus Eisessig umkristallisiert von rein weisser Farbe waren und den Schmelzpunkt 217° zeigten, nachdem vorher bei 210° Sinterung eingetreten war.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,1249 g Substanz gaben 0,0542 g H_2O u. 0,2717 g CO_2
0,1278 g „ „ 0,0556 g H_2O u. 0,2767 g CO_2
0,1471 g „ „ b. 748 mm B u. 19°T 20,2 ccm N

Gefunden;
C = 59,33%, 59,05%
H = 4,85%, 4,86%
N = 15,55% .

Einwirkung von Brom auf das entstandene schwerlösliche Reduktionsprodukt.

Der gelbe Reduktionskörper wurde in viel siedendem Eisessig gelöst und mit einer Mischung von überschüssigem Brom und Eisessig versetzt. Nach dem Erkalten fiel aus dieser filtrierten Lösung ein gelber Körper in stark lichtbrechenden Blättchen aus, der dem Ausgangsmaterial zwar sehr ähnlich aussah, dessen Löslichkeit in Eisessig jedoch noch geringer war, als die des ursprünglichen Körpers. Derselbe

wurde aus diesem Lösungsmittel mehrere Male umkristallisiert und schliesslich auf Halogen geprüft Es zeigte sich, dass Brom in reichlicher Menge aufgenommen worden war. Der Schmelzpunkt dieses Bromderivates konnte jedoch nicht bestimmt werden, da der Körper bei 360° noch keine Neigung zum Schmelzen zeigte.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2396 g Substanz gaben 0,0671 g H_2O u. 0,4703 g CO_2
0,2500 g „ „ 0,0700 g H_2O u. 0,4913 g CO_2
0,1362 g „ „ b. 749 mm B u. 19° T 17,8 ccm N
0,1219 g „ „ b. 751 mm B u. 17° T 15,6 ccm N
0,1772 g „ „ 0,0843 g AgBr
0,1860 g „ „ 0,0856 g AgBr.

Gefunden:
C = 53,53%, 53,60%
H = 3,13%, 3,13%
N = 14,82%, 14,69%
Br = 20,24%, 19,58%.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-o-toluidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

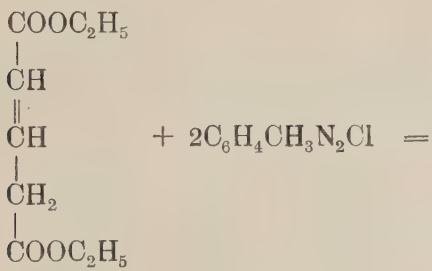
Ich bereitete zwei Lösungen:

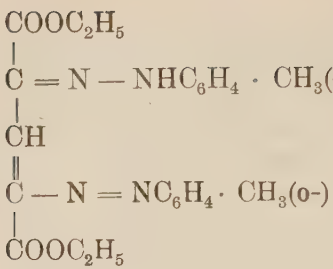
Lösung I: 7,6 g Glutakonsäureester wurden in 600 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 60 g Natriumacetat in 60 g Wasser versetzt.

Lösung II: 8,8 g o-Toluidin wurden in 180 g Wasser gelöst und mit 24 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0° wurden nach und nach 5,8 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren eingetragen, bis ein eingetauchter Jodkaliumstärkepapierstreifen einen geringen Ueberschuss von Natriumnitrit erkennen liess.

Weiter wurde genau so verfahren, wie ich bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Glutakonsäureester angegeben habe. Die nach der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten sich ausscheidenden Flocken waren jedoch bedeutend dunkler gefärbt und anscheinend voluminöser, denn sie setzten sich nicht so schnell ab. Die Rohausbeute betrug etwa 10,5 g und war auch hier vollkommen einheitlich. In Benzol-Ligroin war der entstandene Körper leichter löslich als der früher beschriebene α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäureester, im übrigen stimmten aber die Löslichkeitserscheinungen überein. 6 g des Körpers wurden aus einer Mischung von 20,0 Benzol und 80,0 Ligroin umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 134°, nachdem bei 130° schon Sinterung eingetreten war; eine Gasentwicklung war erst bei einer um mehrere Grade höheren Temperatur zu beobachten. Das Aussehen der Kristalle war dem der früher beschriebenen durchaus ähnlich, doch waren dieselben hier prächtiger dunkelrot gefärbt.

Bei dem oben beschriebenen Prozess hatte sich α-o-azotoluol-γ-o-toluylhydrazon-glutakononsäurediäthylester nach folgender Gleichung gebildet:





Eine ausgeführte Stickstoffanalyse ergab folgende Zahlenwerte:

0,1029 g Substanz gaben b. 742 mm B u. 18 °T 12,2 ccm N.

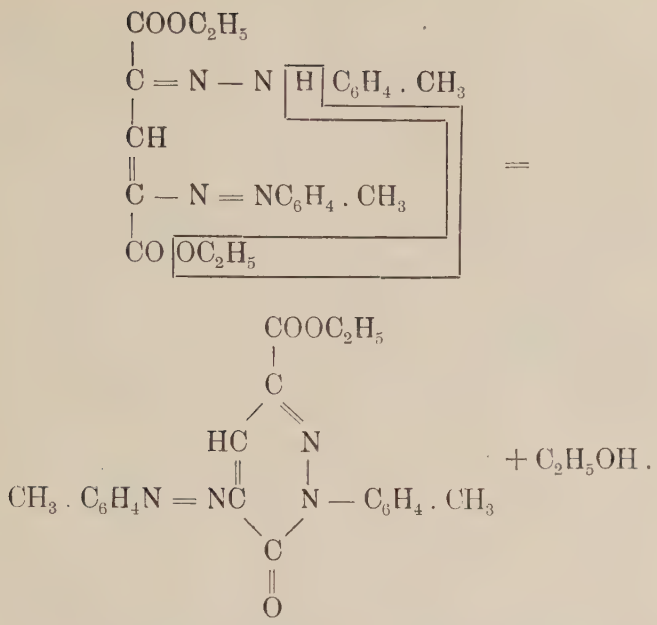
Gefunden:
N = 13,38%

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4O_4$ (M.G. 422):
N = 13,27%.

Der Körper gab auch die Bülow'sche Reaktion und war auch in seinem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure dem früher erhaltenen Produkt ähnlich.

Das Verhalten des α-o-azotoluol-γ-o-toluylhydrazon-glutakononsäurediäthylesters gegen Alkohol.

Auch dieser Körper zeigte ähnlich dem früher beschriebenen dasselbe Verhalten Aethylalkohol gegenüber. Bei dem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel fand auch hier eine vollkommene Umwandlung des Körpers unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol statt. Diese Reaktion vollzog sich auch hier unter Ringbildung und wahrscheinlich unter Entstehung von 1-Toluyl-5-o-azotoluol-6-pyridazon-3-carbonsäureester nach folgendem Formelbild:



In diesem Fall aber war der ursprüngliche Körper bedeutend leichter in Alkohol löslich, als es früher bei dem aus Diazobenzolchlorid erhaltenen der Fall war. Die Umwandlung unter Abspaltung von einem Molekül fand hier auch langsamer statt, denn als ich einmal durch schnelles Auflösen eine konzentrierte Lösung dieses Körpers in Alkohol machte, erhielt ich nach dem Erkalten fast ausschliesslich das Ausgangsmaterial, den roten Körper, wieder. Auch fand die Umwandlung hier nur im gelösten Zustand des Körpers durch längeres Erwärmen mit Alkohol statt, noch nicht gelöste Partikelchen blieben bei der Berührung und Erwärmung mit Alkohol unverändert, entgegengesetzt früher gemachten Beobachtungen mit dem aus Diazobenzolchlorid erhaltenen roten Körper, denn dort veränderte sich auch der noch nicht gelöste Teil des Körpers bei der blossen Berührung mit erwärmtem Alkohol.

Das erhaltene Alkoholabspaltungsprodukt zeigte bei 150° Sinterung und bei 152° Schmelzen. Es bestand aus derben dunkelbraunen Nadeln, die bedeutend leichter in Alkohol löslich waren, als es bei dem früher beschriebenen Alkoholabspaltungsprodukt der Fall war. Der Körper gab die Bülow'sche Reaktion nicht mehr und zeigte auch in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr.

Eine ausgeführte Stickstoffanalyse ergab folgende Zahlenwerte:

0,1056 g Substanz gaben b. 740 mm B und 18°T 14 ccm N.

Gefunden:

$N = 14{,}92\%$

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4O_3$ (M.G. 376):

$N = 14{,}89\%$.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-p-toluidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

Käufliches p-Toluidin kristallisierte ich mehrmals aus Petroläther um, um es möglichst von beigemengtem o-Toluidin zu befreien. Im übrigen verfuhr ich genau so, wie ich es bei der Einwirkung von Diazo-o-toluidinchlorid auf Glutakonsäureester beschrieben habe. Auch hier waren die sich ausscheidenden Flocken dunkelrot gefärbt, dieselben setzten sich jedoch in diesem Fall schneller ab. Das Aussehen der erhaltenen Kristalle und die Löslichkeitserscheinungen waren wie bei α-o-azotoluol-γ-o-toluylhydrazon-glutakononsäurediäthylester. Der gebildete α-p-azotoluol-γ-p-toluylhydrazon-glutakononsäurediäthylester zeigte bei 120° Sinterung, bei 124—125° Schmelzen und erst bei höherer Temperatur Gasentwicklung.

Eine ausgeführte Stickstoffanalyse ergab folgende Zahlenwerte:

0,1206 g Substanz gaben b. 745 mm B u. 19°T 14,4 ccm N.

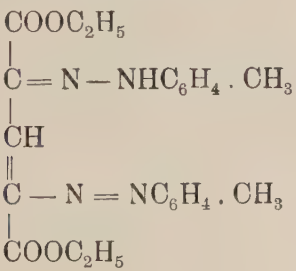
Gefunden:
N = 13,46%

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4O_4$ (M.G. 422):
N = 13,27%.

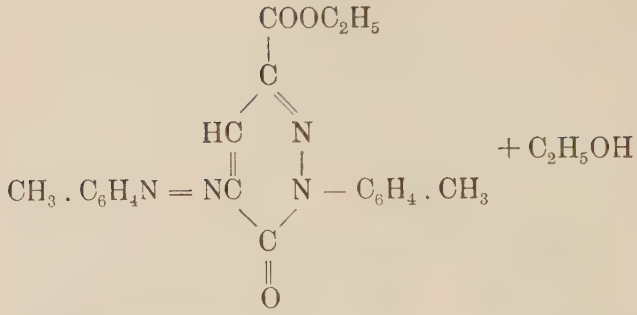
Das Verhalten des α-p-azotoluol-γ-p-toluylhydrazon-glutakononsäurediäthylesters gegen Alkohol.

Auch dieser Körper zeigte ähnlich dem früher beschriebenen, aus Diazo-o-toluidin bereiteten, dasselbe Verhalten Aethylalkohol gegenüber. Bei dem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel fand auch hier eine vollkommene Umwandlung des Körpers unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol statt. Ich erhielt hellbraune glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Dieselben waren leicht löslich in Alkohol Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Es ist dieses offenbar derselbe Körper, den Reichenburg in seiner Dissertation auf Seite 28 behandelt. Er gibt an, den Körper durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-p-toluidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester bei Gegenwart von Natriumacetat und nachfolgender Umkristallisation aus Benzol-Ligroin erhalten zu haben, dies ist jedoch nicht möglich, er muss vielmehr das erhaltene Produkt aus Alkohol, Eisessig oder Pyridin umkristallisiert haben, denn die Alkoholabspaltung



=



ist bei diesem Körper bereits eingetreten und findet niemals in Benzol-Ligroin statt. In diesem Falle hatte sich analog den früher beschriebenen Alkoholabspaltungsprodukten 1-Toluyl-5-p-azotoluol-6-pyridazon-3-carbonsäureester gebildet.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlenwerte:
0,1108 g Substanz gaben b. 740 mm B u 17° T 14,7 ccm N

Gefunden;
N = 15,00%

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4O_3$ (M.G. 376):
N = 14,89%.

Dieser Körper war gegen längeres Erwärmen in konzentrierter alkoholischer Lösung sehr empfindlich. Als ich denselben einmal in einer solchen Lösung einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzte, fand ich nach dem Erkalten eine Mischung von zweierlei Kristallen vor. Den braunen Nadeln hafteten mikroskopisch kleine Büschelchen gelber Kristalle an. In diesem Fall zeigte auch der Schmelzpunkt eine starke Veränderung gegenüber demjenigen, den wir für das reine Produkt gefunden hatten.

Der Erscheinung der Zersetzung der Alkoholabspaltungsprodukte durch Ueberhitzung habe ich schon früher Erwähnung getan.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-m-brombenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

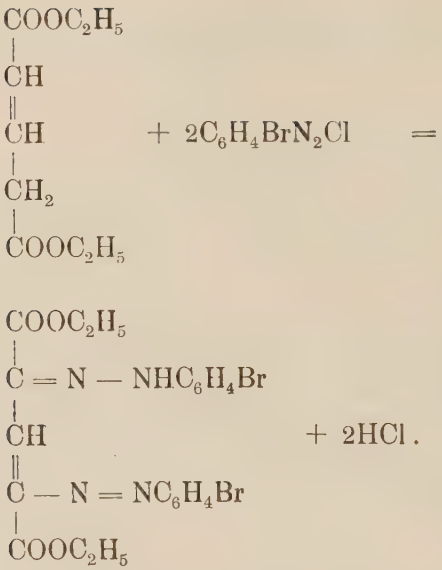
Ich bereitete zwei Lösungen:

Lösung I: 4,7 g Glutakonsäureester wurden in 375 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 25 g Natriumacetat in 25 g Wasser versetzt.

Lösung II: 8,9 g m-Bromanilin wurden in 115 g Wasser gelöst und mit 15 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0° wurden ungeachtet sich ausscheidender Kristalle von salzsaurem m-Bromanilin nach und nach 3,6 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren eingetragen bis ein geringer Ueberschuss von Natriumnitrit nachzuweisen war.

Weiter wurde genau so verfahren, wie bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Glutakonsäureester angegeben worden ist. Der nach der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten sich ausscheidende Körper erschien in harzig zusammengebackenen Flocken. Die Ausbeute war gut. Die Löslichkeitserscheinungen stimmten mit dem früher beschriebenen α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester überein. 5 g des erhaltenen Produktes wurden aus 20 g Benzol und 80 g Ligroin umkristallisiert. Die Kristalle schmolzen bei 130° und waren den früher beschriebenen ähnlich, jedoch kleiner und blasser, sie waren nicht so prächtig rot gefärbt.

Es hatte sich bei dem eben beschriebenen Prozess α-m-Bromazobenzol-γ-m-bromphenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester nach folgender Gleichung gebildet:



Der erhaltene Körper gab die Bülow'sche Reaktion und bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure färbte er sich tief dunkelblau, später löste er sich darin, indem die Farbe durch dunkelgrün in rotbraun überging.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

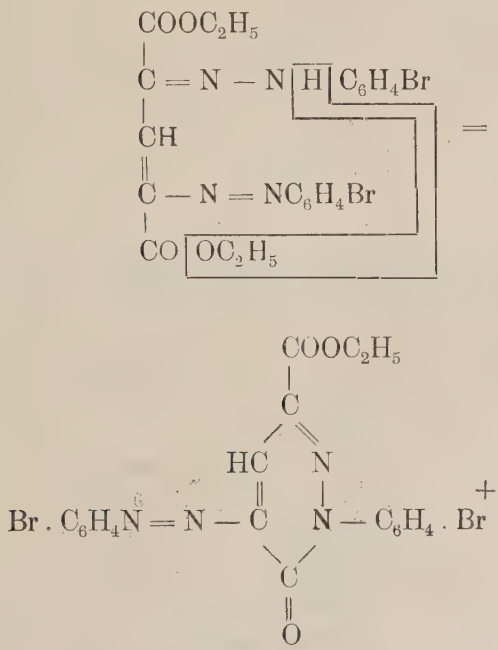
0,1982 g Substanz gaben 0,0617 g H_2O u. 0,3322 g CO_2
0,1379 g „ „ b. 736 mm B u. 20° T 12,9 ccm N.

Gefunden:
C = 45,71%
H = 3,48%
N = 10,38%

Berechnet für $C_{21}H_{20}Br_2N_4O_4$ (M.G. 552):
C = 45,65%
H = 3,62%
N = 10,14%.

Das Verhalten des α-m-Bromazobenzol-γ-m-bromphenylhydrazon-glutakononsäurediäthylesters gegen Alkohol.

Auch dieser Körper zeigte analog dem vorher beschriebenen dasselbe Verhalten Aethylalkohol gegenüber. Bei dem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel fand auch hier eine vollkommene Umwandlung des Körpers unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol statt. Dabei enstand unter Ringbildung 1-Bromphenyl-5-m-bromazobenzol-6-pyridazon-3-carbonsäureester etwa nach folgendem Formelbild:



Das entstandene Alkoholabspaltungsprodukt schmolz bei 149°. Es bestand aus hellbraunen, seidenglänzenden, mikroskopisch kleinen Nädelchen, die bedeutend schwerer in Alkohol löslich waren, als es bei den

früher beschriebenen Alkoholabspaltungsprodukten der Fall war; 2,5 g desselben lösten sich in etwa 100 ccm siedendem Alkohol. Der Körper gab die Bülow'sche Reaktion nicht mehr, auch gab er in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2189 g Substanz gaben 0,0575 g H_2O u. 0,3603 g CO_2
0,1388 g „ „ b. 738 mm B u 21° T 13,9 ccm N.

Gefunden:
C = 44,89%
H = 2,93%
N = 11,09%.

Berechnet für $C_{19}H_{14}Br_2N_4O_3$ (M G. 506):
C = 45,06%
H = 2,76%
N = 11,07%.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-p-brombenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

Ich verfuhr genau so, wie ich es bei der Einwirkung von Diazo-m-brombenzolchlorid auf Glutakonsäureester beschrieben habe. Die sich hier ausscheidenden Flocken waren orangerot gefärbt. Die Ausbeute war gut. Das Aussehen der erhaltenen Kristalle und die Löslichkeitserscheinungen waren wie bei α-m-Bromazobenzol-γ-m-bromphenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester. Der hier entstandene α-p-Bromazobenzol-γ-p-bromphenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester schmolz bei 140°. Der Körper gab die Bülow'sche Reaktion und auch die früher beschriebene Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlenwerte:

0,1390 g Substanz gaben b. 733 mm B u. 18° T 12,9 ccm N.

Gefunden:
N = 10,34%

Berechnet für $C_{21}H_{22}Br_2N_4O_4$ (M. G. 552):
N = 10,14%.

Das Verhalten des α-p-Bromazobenzol-γ-p-bromphenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester gegen Alkohol.

Auch dieser Körper zeigte ähnlich den früher beschriebenen dasselbe Verhalten Aethylalkohol gegenüber. Bei dem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel fand auch hier eine vollkommene Umwandlung des Körpers unter Abspaltung von einem Molekül Aethylalkohol statt. Ich erhielt feine braune Nädelchen, die in siedendem Alkohol sehr schwer löslich waren und den Schmelzpunkt 229° zeigten, nachdem einige Grade vorher schon Veränderung des Körpers zu bemerken war. Der entstandene 1-Bromphenyl-5-p-bromazobenzol-6-pyridazon-3-carbonsäureester gab die Bülow'sche Reaktion und ebenso die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlenwerte:
0,1235 g Substanz gaben b. 733 mm B u. 18° T 12,4 ccm N.

Gefunden:
N = 11,19%

Berechnet für $C_{19}H_{14}Br_2N_4O_3$ (M. G. 506):
N = 11,07%.

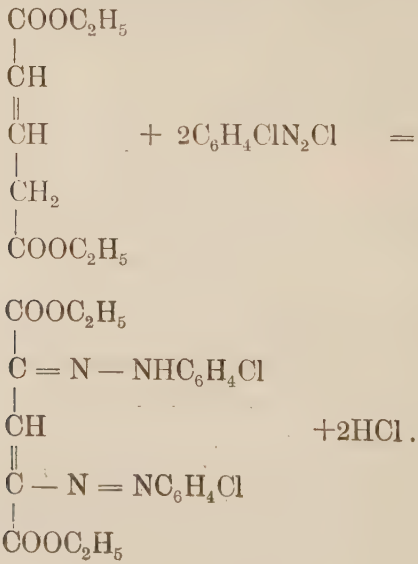
Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-p-chlorbenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

Ich bereitete zwei Lösungen:

Lösung I: 19 g Glutakonsäureester wurden in 1500 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser versetzt.

Lösung II: 26 g p-Chloranilin wurden in 450 g Wasser gelöst und mit 60 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0° wurden nach und nach 14,4 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren eingetragen bis ein eingetauchter Jodkaliumstärkepapierstreifen einen geringen Ueberschuss von Natriumnitrit erkennen liess.

Weiter wurde genau so verfahren, wie bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Glutakonsäureester angegeben worden ist. Die nach dem Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten sich ausscheidenden Flocken waren ähnlich orange gefärbt, wie ich sie bei dem analogen Versuch mit p-Bromanilin beschrieben habe. Die Ausbeute war gut. Das Aussehen der erhaltenen Kristalle und die Löslichkeitserscheinungen waren wie bei α-azobenzol-γ-phenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester. Der gebildete α-p-Chlorazobenzol-γ-p-chlorphenylhydrazon-glutakononsäurediäthylester schmolz bei 138° und entstand nach folgendem Formelbild:



Der Körper gab die Bülow'sche Reaktion und auch die tief Dunkelblaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2012 g Substanz gaben 0,0826 g H_2O u. 0,4029 g CO_2
0,1499 g „ „ b. 738 mm B u. 20° T 16,6 ccm N
0,1678 g „ „ 0,1029 g AgCl.

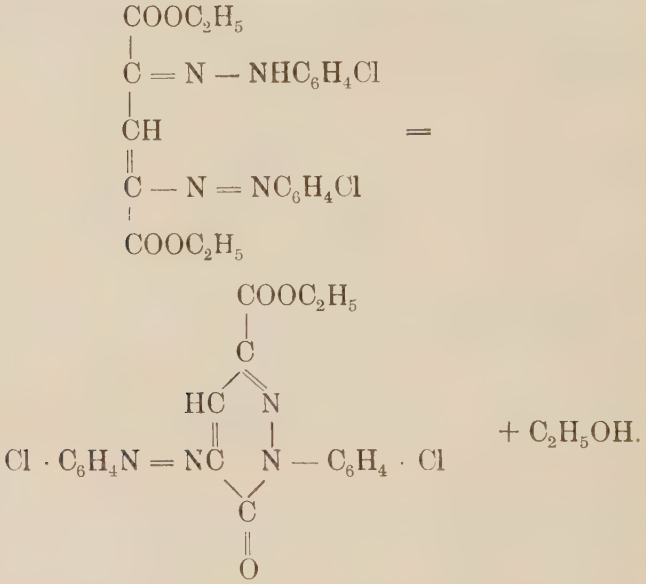
Gefunden:
C = 54,61%
H = 4,59%
N = 12,33%
Cl = 15,16%

Berechnet für $C_{21}H_{20}Cl_2N_4O_4$ (M. G. 463):
C = 54,43%
H = 4,32%
N = 12,10%
Cl = 15,33%.

Das Verhalten des α-p-Chlorazobenzol-γ-p-chlorphenylhydrazon-glutakononsäurediaethylesters gegen Alkohol.

Auch dieser Körper zeigte analog den früher beschriebenen dasselbe Verhalten Aethylalkohol gegenüber. Ich übergoss 1,5 g der fein zerriebenen Substanz mit ungefähr 300 ccm Alkohol und erwärmte unter häufigem Umschwenken die Mischung auf dem Wasserbade. Der Körper löste sich langsam mit zunehmender Erwärmung. Plötzlich bei einer bestimmten Temperatur klumpte sich der noch ungelöste Teil der Substanz zusammen und hatte sich in einen voluminösen hellbraunen Körper, in das sogenannte Alkoholabspaltungsprodukt verwandelt, das dann langsam bei weiterer Erwärmung völlig in Lösung ging. Nach dem Erkalten schieden sich aus dieser Lösung hellbraune Nädelchen ab, die in kaltem Alkohol fast garnicht,

in siedendem schwer löslich waren. Die Umwandlung des ursprünglichen Körpers in den hellbraunen fand unter Abspaltung von einem Molekül Aethylalkohol und unter Ringbildung etwa nach folgendem Formelbilde statt:



Der so entstandene 1-Chlorphenyl-5-p-chlorazobenzol-6-pyridazon-3-carbonsäureester gab sowohl die Bülowsche Reaktion, als auch die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr. Die erhaltenen feinen hellbraunen Nädelchen schmolzen bei 208—209°, nachdem bei 205° Sinterung eingetreten war, dieselben erhielt ich auch durch Umkristallisieren des ursprünglichen Produktes aus Methyl- und Amylalkohol.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2186 g Substanz gaben 0,0691 g H_2O und 0,4375 g CO_2
0,1342 g „ „ b. 739 mm B u. 20° T 16,4 ccm N
0,1816 g „ „ 0,1232 AgCl.

Gefunden:
C = 54,58 %
H = 3,53 %
N = 13,62 %
Cl = 16,71 %

Berechnet für $C_{19}H_{14}Cl_2N_4O_3$ (M.G. 417):
C = 54,67 %
H = 3,35 %
N = 13,43 %
Cl = 17,03 %.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül freie Glutakonsäure in essigsaurer Lösung.

Schon Reichenburg hatte sich mit diesem Versuch beschäftigt, er beschreibt denselben auf Seite 17 seiner Dissertation. Er erhielt jedoch nur eine pechartige, schmierige Masse, die er nicht weiter untersuchte.

Ich bereitete zwei Lösungen:

Lösung I: 13 g freie Glutakonsäure (ein Molekül) und 100 g Natriumacetat löste ich in ungefähr 2000 ccm Wasser.

Lösung II: 19,0 g Anilin (zwei Moleküle) löste ich in 500 g Wasser und fügte dazu 60 g konzentrierte Salzsäure. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0° wurden nach und nach 14,4 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren eingetragen, bis ein eingetauchter Jodkaliumstärkepapierstreifen einen geringen Ueberschuss von Natriumnitrit erkennen liess.

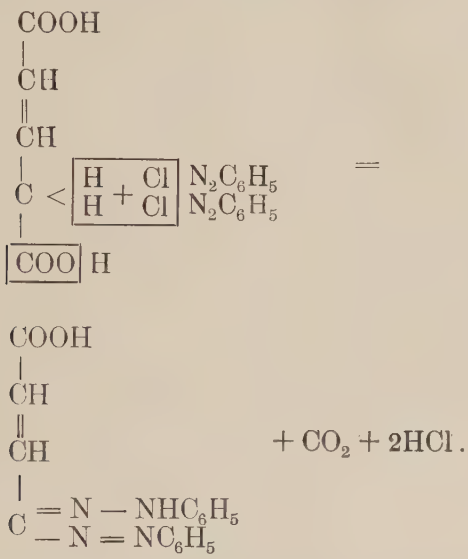
Nachdem Lösung I mit einer Kältemischung stark abgekühlt war, wurde in dieselbe die ebenfalls abgekühlte Lösung II auf einmal eingetragen und das Gefäss mit Wasser nachgespült. Nach kurzem Umschütteln wurde die Flüssigkeit wieder in die Kältemischung zurückgesetzt und verblieb darin einige Zeit. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und wurde schmutzig-

gelb Diese gelbe Farbe ging nach kurzer Zeit durch orange in dunkelrot über und nach noch längerem Stehen und öfterem Umschütteln, etwa im Laufe einer Viertelstunde, schieden sich reichlich Flocken von blutroter Farbe aus. Jetzt wurde das Reaktionsgefäss aus der Kältemischung herausgenommen und blieb mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Während dieser Zeit war eine deutliche Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen, die immer lebhafter wurde, je mehr sich die Temperatur des Gemisches der Aussentemperatur näherte. Die ausgeschiedenen Flocken sammelten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und hafteten den Gefässwandungen an. Nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden wurden dieselben auf einer Nutsche gesammelt, mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen und schliesslich auf einen Tonteller gestrichen in einem Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute war gut.

Das gewonnene Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt kleine dunkelrotbraune Nädelchen, die in Aether und siedendem Alkohol leicht, in Benzol, Eisessig und kaltem Alkohol aber schwer löslich waren. In Wasser waren sie unlöslich. In Alkalien lösten sie sich leicht mit rotbrauner Farbe, der Körper war also eine ausgesprochene Säure. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Substanz mit dunkelblaugrüner Farbe, die jedoch bald wieder durch hellgrün verschwand. Die Säure in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Silbernitratlösung versetzt bildete auf tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Ammoniaklösung ein Silbersalz, das als braunblauer Niederschlag aus der Lösung ausfiel, dasselbe wurde jedoch beim Erhitzen der Lösung zu metallischem Silber reduziert.

Die Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf eine Molekül freie Glutakonsäure war unter

Bildung von Formazylakrylsäure und unter Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd und zwei Molekülen Salzsäure nach folgendem Formelbild erfolgt:



Der entstandene Körper war also ein wirklicher Formazylkörper, wie solche Bamberger und v. Pechmann aus den verschiedensten Verbindungen dargestellt haben. Die Formazylacrylsäure zeigte folgende Schmelzerscheinungen: bei 160° begann Sinterung, indem die Wandungen des Schmelzröhrchens rotbraun anliefen und bei 198° trat Schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung ein.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2234 g Substanz gaben 0,1006 g H_2O und 0,5341 g CO_2
0,1330 g „ „ b. 742 mm B u. 20° T 22,8 ccm N.

Gefunden:

C = 65,20 %
H = 5,03 %
N = 19,18 %

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_2$ (M.G. 294):
C = 65,31 %
H = 4,76 %
N = 19,05 %.

Darstellung von Formacylacrylsäureester.

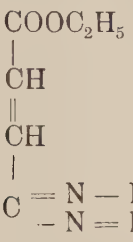
1,2 g freie Formazylacrylsäure wurde mit 3,6 g absolutem Alkohol und 0,36 g konzentrierter Schwefelsäure 4—5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Der Alkohol wurde dann zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand mit der 5 bis 6fachen Menge Wasser versetzt. Ich ätherte diese wässrige Flüssigkeit mehrere Male aus. Die vereinigten Aetherauszüge wurden darauf je einmal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser durchgeschüttelt und dann durch längeres Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein dunkelrotes, dickflüssiges Oel, das nach einiger Zeit trocken wurde, ohne jedoch Neigung zum Kristallisieren zu zeigen. Dasselbe war unlöslich in Wasser.

Einen zweiten Versuch der Veresterung stellte ich in folgender Weise an, indem ich aus der freien Formazylacrylsäure mit der berechneten Menge Soda das Natriumsalz dieser Säure darstellte. Letzteres kristallisierte aus heissem Wasser in glänzenden dunklen rotbraunen Blättchen, die selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich waren.

Ich löste 10 g des feingepulverten Natriumsalzes in absolutem Alkohol und fügte 10 g Jodäthyl, etwa die doppelte Menge des berechneten, hinzu. Die Mischung erhitzte ich 2 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden und goss sie dann in ungefähr 2000 ccm Wasser. Es schieden sich sofort dunkelrote Flocken aus, die sich langsam an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelten. Nach un-

gefähr 12 stündigem Stehen sammelte ich dieselben auf einer Nutsche und wusch sie mit Wasser aus. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, erschien der erhaltene Körper in langen, dünnen filzigen Nadeln von dunkelrotbrauner Farbe, die bei 123° ohne Gasentwicklung schmolzen.

Der entstandene Formazylacrylsäureester



war unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig löste er sich momentan, auch in Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol und heissem Ligroin löste er sich leicht. In kaltem Ligroin war er bedeutend schwerer löslich. Eine Probe der zerriebenen Substanz mit kalter konzentrierter Schwefelsäure versetzt, löste sich mit dunkelblaugrüner Farbe, die jedoch allmählich wieder verschwand. Eine weitere Probe in Alkohol gelöst und mit Silbernitratlösung und wenig Ammoniak versetzt, bildete ein Silbersalz, das sich aus dieser Lösung als bläulichbrauner Niederschlag abschied, sich jedoch bald wieder unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzte.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

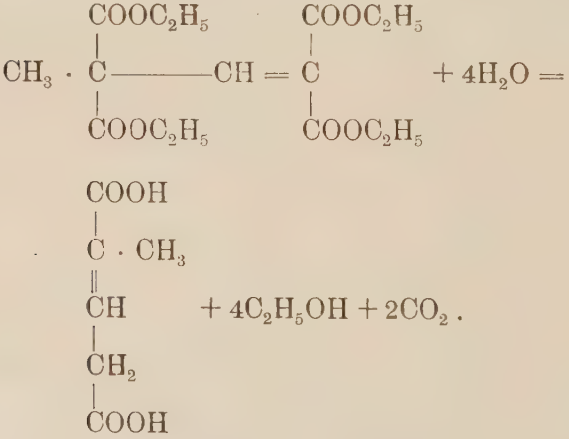
0,1590 g Substanz gaben 0,0820 g H_2O und 0,3895 g CO_2
0,1428 g „ „ b. 744 mm B u. 17° T 22,1 ccm N

Gefunden:

C = 66,81%
H = 5,76%
N = 17,60%

vereinigten Aetherauszüge eingeengt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Wiederabdestillieren des Aethers wurde der zurückbleibende Ester bei vermindertem Druck fraktioniert, derselbe ging bei 16 mm Druck bei 210° ohne Zersetzung über. Die Ausbeute war gut.

Zur Gewinnung der Monomethylglutakonsäure wurden jetzt je 18 gr des oben erhaltenen Esters mit 48 g 50% wässriger Natronlauge verseift, indem ich das Gemisch 1 Stunde lang am Rückflusskühler kochte. Die alkalische Flüssigkeit wurde verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die Methylglutakonsäure hatte sich bei diesem Prozess nach folgender Gleichung aus dem Monomethyldicarboxylglutakonsäureester gebildet:



Die in Freiheit gesetzte Säure wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether nach erfolgter Filtration wieder abdestilliert. Nachdem das hinterbliebene Oel beim Abkühlen fest geworden war, wurden die Kristalle auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen zweimal aus Wasser umkristallisiert.

Die Säure kristallisierte in schönen weissen Nadeln und zeigte einen Schmelzpunkt von 140°. Die Ausbeute war gut.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül freie Methylglutakonsäure in essigsaurer Lösung.

Ich bereitete zwei Lösungen:

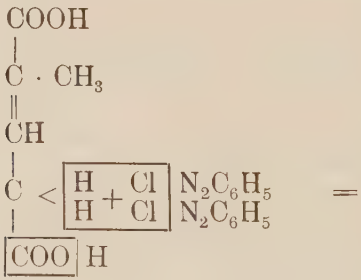
Lösung I: 7,4 g freie Methylglutakonsäure (ein Molekül) und 50 g Natriumacetat löste ich in ungefähr 1000 ccm Wasser.

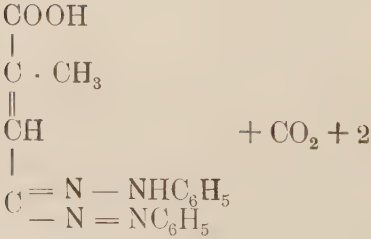
Lösung II: 9,5 g Anilin (zwei Moleküle) löste ich in 250 ccm Wasser und fügte dazu 30 g konzentrierte Salzsäure. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0° wurden nach und nach 7,2 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit eingetragen, bis ein geringer Ueberschuss von Natriumnitrit nachweisbar war.

Nachdem Lösung I mit einer Kältemischung stark abgekühlt war, wurde in dieselbe die ebenfalls abgekühlte Lösung II auf einmal eingetragen und das Gefäss mit Wasser nachgespült. Nach kurzem Umschütteln wurde die Flüssigkeit wieder in die Kältemischung zurückgesetzt und verblieb darin längere Zeit. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und wurde schmutziggelb. Diese gelbe Farbe ging nach kurzer Zeit durch orange in dunkelrot über und nach weiterem Stehen und öfterem Umschütteln, etwa im Laufe einer Viertelstunde, schied sich in reichlicher Menge ein harzartiger rotbrauner Körper ab. Jetzt wurde das Reaktionsgefäss aus der Kältemischung herausgenommen und blieb mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Während dieser Zeit war eine deutliche Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen, die immer lebhafter wurde, je mehr die Temperatur des

Gemisches sich der Aussentemperatur näherte. Der ausgeschiedene Körper setzte sich zum Teil fest an die Gefässwandungen an. Nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden wurde derselbe auf einer Nutsche gesammelt, mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen und schliesslich auf einen Tonteller gestrichen in einem Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Körper spröde und liess sich leicht pulvern. Die Ausbeute war gut.

Die Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül freie Methylglutakonsäure war unter Abspaltung von einem Molekül Koblendioxyd und zwei Molekülen Salzsäure und unter Bildung von Formazylmethylacrylsäure nach folgendem Formelbild erfolgt:





Der entstandene Körper war auch hier ein wirklicher Formazylkörper, analog der früher beschriebenen Formazylacrylsäure. Er liess sich aus Alkohol und Aether umkristallisieren, jedoch mit ziemlich schlechter Ausbeute. Seine Kristalle bestanden aus derben dunklen zu Drusen vereinigten Nadeln und zeigten den Schmelzpunkt 193°. Das Schmelzen begann unter vorhergehender Veränderung und Verfärbung des Körpers, die Glaswandungen des Schmelzröhrchens zeigten mehrere Grade vor dem eintretenden Schmelzen lebhafte Rotbraunfärbung und zum Schluss erst trat Gasentwickelung auf. Die Formazylmethylacrylsäure war sehr leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Pyridin, sehr schwer dagegen in Ligroin und Petroläther. Sie bildete ein rotbraunes Silbersalz, welches ausfiel, wenn man die alkoholische Lösung des Körpers mit Silbernitratlösung versetzte. Dasselbe war in Pyridin und Eisessig sehr leicht löslich, jedoch in Wasser und Alkohol unlöslich. Eine Probe des Formazylkörpers mit kalter konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wurde mit dunkelblaugrüner Farbe gelöst, die jedoch allmählich wieder verschwand.

Die Analysenresultate ergaben folgende Zahlenwerte:

0,2136 g Substanz gaben 0,1043 g H_2O und 0,5171 g CO_2
0,1312 g „ „ b. 739 mm B u. 20° T 21,2 ccm N.

Gefunden:
C = 66,21 %
H = 5,47 %
N = 18,01 %

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_2$ (M.G. 308):
C = 66,23 %
H = 5,20 %
N = 18,18 %.

Die Veresterung der Methylglutakonsäure.

Ich erhitzte 10 g Methylglutakonsäure, 50 g absoluten Alkohol und 5 g konzentrierte Schwefelsäure 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Der gebildete Ester wurde dann abgeschieden, indem ich das Reaktionsgemisch in Wasser goss und diese wässrige Flüssigkeit mehrere Male ausätherte. Die vereinigten Aetherauszüge wurden darauf je einmal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser durchgeschüttelt und dann durch längeres Stehenlassen über entwässertem Natriumsulfat gegetrocknet. Der Aether wurde durch Abdestillieren entfernt und der Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert. Der entstandene Methylglutakonsäureester ging bei 17 mm Druck und 136° ohne Zersetzung über. Die Ausbeute war gut.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Methylglutakonsäureester.

Ich versetzte eine Probe des Esters mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, es trat sofort eine Hellgelbfärbung und nach darauf folgendem Erhitzen eine Trübung ein. Dieses Verhalten war also ganz analog demjenigen von Glutakonsäureester gegenüber Natriumalkoholat.

Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Methylglutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

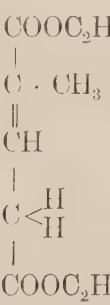
Ich bereitete zwei Lösungen;

Lösung I: 2 g Methylglutakonsäureester (ein Molekül) wurde in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 g Natriumacetat in 10 g Wasser versetzt.

Lösung II: 1,9 g Anilin (zwei Moleküle) wurden in 45 g Wasser gelöst und mit 6 g konzentrierter Salz-

säure versetzt. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 0° wurden nach und nach 1,44 g Natriumnitrit unter beständigem Umrühren eingetragen bis ein geringer Ueberschuss von Natriumnitrit nachzuweisen war.

Weiter wurde genau so verfahren, wie bei der Einwirkung von Diazobenzolchorid auf Glutakonsäureester angegeben worden ist. Wie zu erwarten war, trat hier nach der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten keine Ausscheidung von Flocken auf. Es fand hier nur eine Hellgelbfärbung der Lösung statt, die nach Verlauf von mehreren Stunden immer dunkler und zuletzt schwarzbraun wurde; eine Abscheidung erfolgte aber auch nach längerer Zeit nicht. Nach Zusatz von viel Wasser trübte sich die Flüssigkeit und wurde gelblich. Ich ätherte die Mischung dreimal aus, trocknete die vereinigten Aetherauszüge mit entwässertem Natriumsulfat und dampfte den Aether ab. Es hinterblieb ein dickflüssiger brauner Rückstand, der mehrere Monate im Vakuumexsikkator aufbewahrt wurde, doch dabei nicht kristallinisch wurde. Offenbar hatte sich hier nur ein Molekül Diazobenzolchlorid an der Reaktion beteiligt und es war ein analoges Produkt entstanden, wie Henrich früher erhalten hatte durch Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester. Eine Tatsache, die bei Betrachtung der Formel des Methylglutakonsäureesters



vollständig erklärlich erscheint, denn ein zweites Molekül Diazobenzolchlorid kann ja offenbar analog dem Glutakonsäureester auf diesen Ester nicht mehr einwirken, da die Methylgruppe bereits dasjenige Wasserstoffatom substituiert hat, welches fähig wäre, mit dem zweiten Molekül oben genannten Salzes zu reagieren.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1905/06 bis zum Wintersemester 1907/08 im chemischen Laboratorium der kgl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Johannes Herrmann Walter Thomas wurde am 25. August 1876 als Sohn des Rittergutsbesitzers Bertram Thomas und dessen Ehefrau Olga zu Linderode Kreis Sorau in Preussen geboren und im protestantischen Glauben erzogen. Er besuchte bis zum 9. Lebensjahr die dortige Schule und fand seine spätere Ausbildung am städtischen Gymnasium zu Görlitz und am kgl. Gymnasium zu Nakel-Netze.

Am 1. Dezember 1895 widmete er sich dem Beruf als Apotheker und erhielt nach viersemestrigem Studium an der Universität zu München seine Approbation als solcher am 16. Juni 1904. Er wendete sich dann dem Studium der Chemie zu und bestand am 3. Mai 1905 an derselben Universität sein anorganisches Verbandsexamen als Chemiker und darauf an der Universität zu Erlangen am 7. Dezember 1905 sein organisches Verbandsexamen. Am 6. Juni 1907 erhielt er nach bestandenemStaatsexamen seine Approbation als Nahrungsmittelchemiker und brachte darauf Weihnachten 1907 vorliegende Arbeit und schliesslich auch nach erfolgter Promotion am 4. März 1908 seine Universitätsstudien zum Abschluss.